Sammlung chemischer
und chemisch-technischer Vorträge
Begründet von F. B. Ahrens
Herausgegeben von Professor Dr. H. Grossmann-Berlin
Neue Folge Heft 20.

Blausäure zur Schädlingsbekämpfung

Von

Dr. Gerhard Peters
Frankfurt a. M.

Mit 21 Abbildungen



1 · 9 · 3 · 3
VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Das Thema, welches ich mir gestellt habe, ist weder ein ausschließlich chemisches noch ein rein biologisches und kann ebensowenig nur von der hygienischen oder von der volkswirtschaftlichen Seite allein genügend gewürdigt werden. Der behandelte Stoff berührt ebensosehr den an hygienischen Problemen interessierten Chemiker oder Biologen wie den nichtakademischen Desinfektor; er berührt in ähnlichem Ausmaße das Arbeitsfeld eines für Vorratschutz interessierten Verwaltungsbeamten wie das eines im Gesundheitswesen tätigen Arztes; kurz alle Kreise, die irgendwie an der jungen Wissenschaft der Schädlingsbekämpfung Anteil nehmen und dabei das große Gebiet der Blausäureanwendung nicht übersehen dürfen.

Danach versteht es sich, daß Form und Inhalt des vorliegenden Buches nicht den Wünschen einer der genannten Lesergruppen allein gerecht werden können. Ich habe mich sowohl bei der Behandlung chemischer Fragen als auch bei rein medizinischen Ausführungen möglichst auf das beschränkt, was auch dem Nichtspezialisten verständlich und wertvoll erscheinen dürfte, und andererseits verwaltungstechnische Eigenarten und Einzelheiten der praktischen Durchgasungsarbeit nur kurz behandelt. So ergab sich von selbst eine Beschränkung in Form und Inhalt, die den nachfolgenden Ausführungen den Charakter einer informierenden Gesamtübersicht gibt. Besondere Sorgfalt wurde deshalb auf die Auswahl der Literaturangaben verwandt; sie sollen dem jeweils an Teilgebieten Interessierten Anhaltspunkte für ein gründlicheres Studium geben. Für die wertvolle Hilfe bei der Sichtung der sehr umfangreichen Literatur sage ich an dieser Stelle Herrn H. Wiederhold besonderen Dank. Auch der für das behandelte Gebiet zuständigen Industrie bin ich für Überlassung von Material und zahlreiche Hinweise zu Dank verpflichtet.

Schädlingsbekämpfung ist eine noch in ihren Anfängen steckende und in ihrer Bedeutung vielfach erst ungenügend erkannte Wissen-

schaft. Mögen die im folgenden zusammengestellten Kapitel zu ihrem Verständnis und Ausbau beitragen und das Wissen um sie und ihre Entwicklungsmöglichkeiten in weitere Kreise tragen.

Frankfurt a. M., Juli 1933.

Der Verfasser.

I. Technologie der Blausäure und ihrer Derivate.

Geschichtliches.

Die Kenntnis von der Blausäure und ihren Derivaten ist noch nicht alt. Die Alchemie hat ihr Vorhandensein nur geahnt und die wissenschaftliche Chemie erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts ihre Eigenschaften und die durch sie gegebenen Möglichkeiten zu deuten begonnen. Zwar glauben wir heute noch, beim Blättern in alten Pergamenten und beim Studium von Papyrosrollen auf ihre Spuren zu stoßen; doch steht dahin, ob zu Recht oder zu Unrecht. Es heißt, schon die Priester im alten Ägypten hätten sich eines Aufgusses von blausäurehaltigen Pfirsichkernen bedient („Trank des Schweigens"), wenn sie vorwitzige Menschen, die sich auf verbotene Weise Einblick in die Geheimnisse des Isiskultes verschafft hatten, aus dem Wege räumen wollten[1]). Auf einer Papyrosrolle im Louvre findet sich der Spruch: „Sprich nicht aus den Namen JAO bei Strafe des Pfirsichs"[2]). Ebenso war die giftige Wirkung von Mandeln auf Tiere schon im frühesten Altertum bekannt, wie die Schriften des Dioskorides und anderer beweisen. Schließlich wird auch manches uns in seiner genauen Zusammensetzung nicht überlieferte Giftrezept des Mittelalters, von dessen sicherer Wirkung die Historie zu berichten weiß, mit der Blausäure bzw. den sie enthaltenden Pflanzenarten in Verbindung gebracht. Erst aus späterer Zeit sind Fälle tatsächlich belegt, wo z. B. mißliebige Verwandte mit Kirschlorbeerwasser (Aqua Laurocerasi), das als Abführmittel oder Rezept untergeschoben war, beseitigt worden sind, wobei die giftige Wirkung solcher und ähnlicher Pflanzenextrakte als längst bekannt vorausgesetzt werden muß (Poli 1713)[3]).

Jedenfalls darf wohl als erwiesen angesehen werden, daß schon in sehr früher Zeit die schädliche oder gar todbringende Wirkung gewisser Pflanzen bekannt war, ohne daß damals die geübtesten Giftmischer wissen konnten, daß viele dieser Pflanzen ein und dasselbe Giftradikal, nämlich die Cyangruppe (-CN), enthalten.

---

[1]) Englers Handb. d. chem. Technologie, Braunschweig 1914, VIII: H. Köhler, Ind. d. Cyanverbindungen, S. 1.

[2]) F. Hoefer, Hist. de la Chim., Paris 1842, I, S. 226.

[3]) H. Kopp, Gesch. d. Chemie, Braunschweig 1847, IV, S. 377.

Blausäurevorkommen in der Natur.

Die Blausäure ist durchaus nicht nur ein Erzeugnis der modernen Technik, wenn es dieser auch vorbehalten blieb, sie schließlich tausendtonnenweise herzustellen und der Wirtschaft an wichtiger Stelle einzugliedern. Blausäure findet sich schon in der Natur, in zahlreichen Zellen des pflanzlichen und tierischen Körpers; allerdings in bestimmter Form gebunden, sodaß erst besondere chemische Vorgänge bzw. Fermentwirkungen sie freimachen und ihr Vorhandensein dann unter Umständen sehr plötzlich und deutlich erkennen lassen. Sie findet sich im Pflanzenreich fast ausschließlich in Form von Nitrilglukosiden[4]) gebunden, einer Gruppe ätherartiger Verbindungen der Zuckerarten, die beim Kochen mit verdünnten Säuren oder unter Einwirkung spezieller Fermente in größerer oder kleinerer Menge Spaltprodukte bilden, im wesentlichen Traubenzucker, Blausäure und — je nach Art des betreffenden Glukosides — eine restliche Aldehyd-Verbindung. Das bekannteste dieser Nitrilglukoside ist das aus bitteren Mandeln zu gewinnende Amygdalin[5]), dessen Molekül einen komplizierten chemischen Aufbau zeigt[6]); die Entstehung der Spaltprodukte läßt sich durch folgende vereinfachte Formel ausdrücken:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5COH} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + \underset{\text{Zucker}}{2\,C_6H_{12}O_6}$$

Die cyanogene Spaltung des Amygdalins erfolgt durch die Wirkung des Fermentes Emulsin.

Andere neben dem Mandelnitrilglukosid bekannte Blausäureglukoside sind Laurocerasin, Prulaurasin[7]), Linamarin oder Phaseolunatin[8]), Lotusin[9]), Gynocardin[10]), Vicianin[11]) usw. Schon aus der eigenartigen Nomenklatur wird ersicht-

---

[4]) Vgl. A. Heffter, Handb. d. experim. Pharmakologie, Berlin 1923, I. Reid Hunt, S. 781.

[5]) P. Robiquet u. F. Boutron-Chalard, Liebigs Annalen 25 (1838), S. 175—190.

[6]) R. Kuhn, Die Biose des Amygdalins, Ber. Chem. Ges. 56 (1923), S. 857. — Vgl. auch C. Oppenheimer, Die Fermente, I, Leipzig 1925, S. 291 u. 604.

[7]) H. Hérissey, Compt. rend. 141 (1905), S. 959.

[8]) A. Jorissen, Centralbl. 1907, I, S. 1440.

[9]) W. R. Dunstan u. T. A. Henry, Centralbl. 1901, II, S. 593.

[10]) F. B. Power u. F. H. Less, J. of Chem. Soc. 87 (1905), I, S. 352. — A. W. K. de Jong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 30 (1912), S. 220.

[11]) G. Bertrand, Compt. rend. 143 (1906), S. 832.

lich, daß es sich dabei meist um typische Bestandteile bestimmter Pflanzen oder Pflanzenteile handelt, so der Mandel- oder Zwetschenkerne, der Kirschlorbeerblätter, des Leinsamens, des Wickensamens, der Gynocardia, der Lotospflanzen u. ä. Alle haben einen etwa dem Amygdalin entsprechenden Aufbau[12]). Auch in den Lamellen von Pilzen befinden sich nicht selten Organe, welche Blausäure abspalten[13]).

Heute kennt man bereits über 500 verschiedene Pflanzen, die Blausäure in mehr oder weniger wirksamer Form enthalten[14]). In besonders großer Menge findet sie sich bei Pangium edule; nach M. Greshoff[15]) enthielt ein einziger Baum gegen 350 g HCN und zwei Sproßteile von 10,3 g Trockengewicht enthielten 113 mg HCN. Bekannt ist auch der hohe Blausäuregehalt der Rangoon-Bohnen (Phaseolus lunatus)[16]), die das Glukosid Phaseolunatin enthalten und bis zu 30 mg und mehr Blausäure in 100 g aufweisen. Wildwachsende Formen enthalten sogar bis zu 300 mg HCN in 100 g. (Das Reichsgesundheitsamt hat die Frage der Genußfähigkeit von Rangoon-Bohnen eingehend geprüft und ist zu dem Schluß gekommen, als obere Grenze für deren Zulassung zum Verbrauch 30 mg pro 100 g zu empfehlen[17]).) Und selbst im Tierreich hat man inzwischen in den Drüsen von Tausendfüßlern blausäureabspaltende Stoffe gefunden.

Es braucht also nicht wunder zu nehmen, daß seit langem zahlreiche Vergiftungserscheinungen bekannt sind, die gerade dem Genusse von bitteren Mandeln-*), Aprikosen-, Kirsch- und Apfelkernen, Kirschlorbeerblättern u. ä. folgen. So gehen Schweine nach dem Verfüttern von Zwetschenkernresten, Schafe nach dem Genuß frischer Pfirsichblätter ein. Ferner wird behauptet, daß 50—60 bittere Mandeln

---

[12]) Vgl. ausführl. van Rijn-Dieterle, Die Glykoside, Berlin 1931.

[13]) M. Mirande, Compt. rend. 194 (1932), S. 2324.

[14]) M. Greshoff, Archiv d. Pharmazie 244 (1906), S. 397/8. — Vgl. Encyklopäd. Jahrb. N. F. 7 (1909); E. Rost, Blausäurepflanzen, S. 83 ff. — H. Emde u. Th. Hornemann, Archiv d. Pharmazie 269 (1931), S. 336.

[15]) M. Greshoff, Ber. Chem. Ges. 23 (1890), S. 3548. — Ders., Bull. Sc. Pharmacol. 13 (1906), S. 589 ff.

[16]) M. L. Guignard, Compt. rend. 142 (1906), S. 545—553. — W. Lange, Arb. Kais. Gesundheitsamt Berlin 25 (1907), S. 478—484 (mit Lit.). — H. Lührig, Chem. Ztg. 44 (1920), S. 166 u. 262. — F. Wirthle u. E. Rheinberger, Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 39 (1920), S. 346. — Th. Sudendorf u. G. Gahrtz, Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 39 (1920), S. 350.

[17]) Volkswohlfahrt, I (1920), S. 137 u. 138.

*) Vgl. den Blausäuregehalt von Marzipan (K. B. Lehmann, Chem.-Ztg. 39 (1915), S. 573); L. hält 3—5 mg HCN pro 100 g handelsübliches Marzipan für unbedenklich.

einen erwachsenen Menschen*) und 10 solcher ein Kind tödlich vergiften können[18]). Gefährlich wegen ihres verhältnismäßig hohen Giftgehaltes können gewisse Extrakte sein, die in Gestalt von alkoholischen Getränken verbreitet sind, wie Zwetschenbranntwein, Kirschwasser, Slivowitz, Marasquino, Persiko usw., die z. T. 3—4 mg, gelegentlich bis zu 15 mg Blausäure**) in 100 cbm enthalten[19]).

Angesichts des häufigen Vorkommens der Blausäure im Pflanzenreich ist es verständlich, wenn einige Forscher sie mit dem Assimilationsprozeß in Zusammenhang bringen und in ihr ein Zwischenprodukt für den Zellaufbau sehen, zumal Nitrile verschiedenster Konstitution außer bei den eben genannten Pflanzen auch in der Epidermis, ferner in dem Siebteil und in einzelnen Stellen des Markes und der Rinde zahlreicher Pflanzen, vor allem auch in den Laubblättern zu finden sind. Schon Treub[20]) glaubte den Nachweis erbracht zu haben, daß bei Pangium edule als erstes erkennbares Produkt der Stickstoffassimilation Blausäure auftritt, und daß hierfür bestimmte Oberhautelemente der Blätter und gewisse Spezialzellen in Rinde und Mark wirksam sind. Doch liegt für die Anerkennung derartiger Hypothesen nicht genügend stützendes Material vor. Insbesondere hat sich Stekelenburg[21]) gegen die Treubsche Hypothese gewandt; nach ihm ist die Blausäure in ihrer glukosidgebundenen Form eher als Dissimilationsprodukt anzusehen.

Die Anfänge der Cyanid-Herstellung.

Trotz des angedeuteten mannigfachen Vorkommens der Blausäure in der Natur gelang ihre chemische Entdeckung erst verhältnismäßig spät. Dabei handelte es sich nicht einmal um ihre Erkennung in einer der genannten Pflanzen; die Entwicklung setzte an einer ganz

---

*) Bittere Mandeln enthalten etwa 1 mg HCN pro Stück.

**) Die meisten in diesem Zusammenhang in der Literatur angegebenen Zahlenwerte lassen nicht eindeutig erkennen, wieweit es sich um freie oder gebundene Blausäure (Benzaldehydcyanhydrin) handelt.

[18]) Starkenstein-Rost-Pohl, Toxikologie, Berlin 1929, S. 213. — L. Lewin, Gifte u. Vergiftungen, Berlin 1929, S. 500 (dort Lit.).

[19]) Vgl. K. Windisch, Arb. Kais. Gesundheitsamt 11 (1895), S. 285 ff. u. 14 (1898), S. 309 ff.

[20]) M. Treub, Ann. Jardin bot. d. Buitenzorg, XIII (1896), S. 1—89.

[21]) M. Treub, Ann. Jardin bot. d. Buitenzorg, 2. VIII (1910), S. 85—118. — N. J. Stekelenburg, Rec. d. trav. botaniques neerlandais 28 (1931), S. 297—399.

anderen Stelle ein, nämlich der Entdeckung des „Berlinerblau" genannten Farbstoffes.

1704 Farbenfabrikant Diesbach und Alchimist Dippel entdecken in Berlin einen blauen Farbstoff, hergestellt aus Schmelze von Blut und Pottasche, behandelt mit Eisenvitriol[22]).

1724 Veröffentlichung dieses Verfahrens durch Woodward (Philosophical Transactions).

1752 Maquer stellt Blutlaugensalz („phlogistisiertes Kali") aus Blutlauge her.

1782 Scheele (1742—1786) stellt im Zusammenhang mit seinen bekannten Arbeiten über Berlinerblau[23]) als erster wässerige Blausäure her. (Nach ihm bestehend aus „Ammoniak", „Luftsäure" und „Phlogiston", später von Lavoisier, Berthollet und Ittner berichtigt als: Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff = HCN).

1791 Clouet erhält Blausäure durch Überleiten von Ammoniak über glühende Holzkohle[24]).

1809 Ittner (Beiträge zur Geschichte der Blausäure)[25]) stellt erstmalig reine gasförmige Blausäure aus Cyanquecksilber und Salzsäure her und entdeckt ihre Giftigkeit.

1811 Gay-Lussac kondensiert die reine flüssige Blausäure[26]).

Wegen seiner Herkunft vom Berlinerblau wurde das neue Produkt „Berlinerblausäure" genannt, woraus sich später die Abkürzung „Blausäure" ergab (Scheele gebraucht nur die Bezeichnung „färbende Materie im Berlinerblau"). Eben daher stammt die von Gay-Lussac eingeführte Bezeichnung „Cyan" — (Cyanogène, von κύανος = blaue Farbe); die Blausäure selbst ist farblos.

1835 Dawes weist die Bildung von Cyanverbindungen in Hochöfen nach[27]).

1839 Thompson stellt Cyankalium synthetisch her durch Überleiten von Luft über ein glühendes Gemisch von Koks, Pottasche und Eisenfeilspänen[28]).

---

[22]) H. Kopp, Gesch. d. Chemie, Braunschweig 1847, IV, S. 369/70. — J. R. Wagner, Theorie u. Praxis d. Gewerbe (Handb. d. Technol.), Leipzig 1858, I, S. 441.

[23]) C. W. Scheele, Phys. u. Chem. Werke, herausgeg. v. S. F. Hermbstädt, Berlin 1793, S. 321—348.

[24]) Ann. chim. phys. 11, 30. — Ann. Ch. u. Ph. 38, 64.

[25]) H. Kopp, Gesch. d. Chemie, Braunschweig 1847, IV, S. 376.

[26]) Gay-Lussac (1815), Ann. chim. phys. 95, S. 136—251.

[27]) V. Limbor, Glasers Ann. 1879, 1, Sp. 63. — Vgl. A. Breneman, Ztschr. angew. Chemie 3 (1890), S. 173.

[28]) L. Thompson, Dinglers polytechn. Journ. 73 (23) (1839), S. 281. — Vgl. auch Blutlaugensalz-Fabrikation, L. Possoz u. A. Boissière, Compt. rend. 26 (1848) 1, S. 203.

1845 Bunsen und Playfair beobachten in englischen Hochöfen die Bildung von ca. 100 kg Cyanid innerhalb eines Tages[29]. (Dieser Vorgang findet heute wieder erneutes Interesse)[30].

1843 Jacquemyns[31]) entdeckt Blausäurebildung bei der Leuchtgasfabrikation und begründet die industrielle Ausnutzung des Cyangehaltes im Leuchtgas.

1876 Erlenmeyer[32]) empfiehlt die Herstellung von reinem Kalium-Natriumcyanid aus gelbem Blutlaugensalz und metallischem Natrium:

$$K_4FeCy_6 + 2\,Na = 4\,KCN + 2\,NaCN + Fe.$$

1894 werden bereits 750 Tonnen Cyanid nach diesem Verfahren hergestellt[33]).

Die Entwicklung des Cyanid-Bedarfs.

1836 De la Rive[34]) erwähnt die Bildung zusammenhängender und ablösbarer Kupferschichten auf der Kathode eines Daniell-Elementes.

1838 Jacobi[35]) entwickelt in Dorpat und Petersburg das erste Verfahren der Galvanoplastik.

1840 Wright[36]) wendet die Scheelesche Beobachtung, daß Gold und Silber in Cyanalkalilauge löslich sind, auf die Galvanotechnik zur Herstellung von Edelmetallplastiken an.

1867 Rae läßt sich in USA. ein Verfahren patentieren, Gold und Silber aus Erzen mittels Cyanidlaugen herauszulösen; bereits früher hat schon Elsner[37]) über den Lösungsvorgang berichtet.

1887 MacArthur und die Brüder Forrest entwickeln danach das nach ihnen benannte Verfahren der Golderzlaugerei[38]), das 1889 und 1890 zuerst in Neuseeland und Transvaal, später in Nordamerika und Mexiko Eingang findet.

---

[29]) R. Bunsen u. L. Playfair, Journ. prakt. Chemie 42 (1847), S. 392 ff.

[30]) Fr. Lange, Stahl und Eisen 37 (1917), S. 261. — W. Haufe u. H. v. Schwarze, Stahl und Eisen 48 (1928), I, 201. — W. Mc Connachie, Chem. Age 22 (1930), Monthly Metall. Section 21/22. — Ders., Blast Furnace Steel Plant 18 (1930), S. 1449 u. 1454. — D. R. P. 571 233 (Vogelsang, 1933).

[31]) M. E. Jacquemyns, Ann. d. Chimie, III (1843), 7, S. 295.

[32]) E. Erlenmeyer, Ber. Chem. Ges. 9 (1876), II, S. 1840.

[33]) F. Roessler, Ber. Internat. Kongr. f. angew. Chem. 1903, Berlin (1904).

[34]) A. de la Rive, London a. Ed. Philosophical Magazine, III, 9 (1836), S. 235.

[35]) W. Pfauhauser, Galvanotechnik, Berlin 1928, S. 683.

[36]) E. P. 1887.

[37]) L. Elsner, J. f. prakt. Chemie 33 (1844), S. 20.

[38]) Vgl. A. Brand, Chem. Industrie 18 (1895), S. 89. — M. v. Uslar u. G. Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung (Monograph. angew. Elektrochemie VII), Halle 1903. — J. Gray u. J. A. McLachlan, J. Chem., Metall. a. Min. Soc. South Africa 33 (1933), S. 375—395.

1887 Coquillet und Morse[39]) führen die Baumbegasung in Kalifornien ein und begründen damit den Pflanzenschutz mit Blausäure.

Während bis 1886 die Galvanoplastik der alleinige Großverbraucher von Cyaniden war und danach die Golderzlaugerei in steigendem Maße für den Cyanid-Bedarf der Welt maßgebend wurde, ist im Laufe der letzten Jahrzehnte auch die Schädlingsbekämpfung dafür von Bedeutung geworden. Schon seit 1887 wurden für die Schildlausbekämpfung in den Orangenplantagen Kaliforniens wachsende Mengen Alkalicyanid verwandt; seitdem hat der Verbrauch an Cyansalzen bzw. an flüssiger Blausäure in Kalifornien für die Zwecke der „Baumbegasung" recht erheblichen Umfang angenommen[40]). Nachdem die Baumbegasung mit Blausäure in den letzten zwei Jahrzehnten auch in den Mittelmeerländern, ferner in Südafrika und Australien Verbreitung gefunden hat, ist der Welt-Verbrauch an Cyanid für diesen Zweig der Schädlingsbekämpfung auf mehrere tausend Tonnen, als Cyannatrium berechnet, zu schätzen. Daraus werden schon in großen Zügen Umfang und Bedeutung ersichtlich, welche die Blausäure für die Schädlingsbekämpfung gewonnen hat.

Ein nicht minder großes Absatzgebiet brachte die Einführung von Cyanid-Mischungen bestimmter Eigenschaften für die Zwecke der Stahlhärtung[41]). Besonders die Automobilindustrie, in erster Linie die amerikanische, macht starken Gebrauch von diesem heute wirksamsten und zuverlässigsten Härtemittel.

Die modernen Methoden der Cyanid-Produktion.

Die Schlempevergasung[42]) nach Reichardt und Bueb[43]) gestattet, aus den Endlaugen der Rübenzuckerfabrikation nach deren Entzuckerung durch trockene Destillation die darin enthaltenen Stickstoffverbindungen (Betain, Asparagin u. ä.) bei Temperaturen von 1000—1100° in Blausäure umzuwandeln. (Die Schlempevergasung wird noch in zwei Fabriken ausgeübt;

---

[39]) C. W. Woodworth, School of Fumigation, Pomona (California) 1915, S. 9.

[40]) (M. R. Thompson), Chem. Ztg. 56 (1932), S. 263.

[41]) G. R. Brophy u. S. B. Leiter, Trans. Americ. Soc. Steel Treating I. (1920/21), S. 330. — C. H. S. T., The Foundry Trade Journal XXX (1924), S. 535. — F. Rapatz, Stahl u. Eisen 49 (1929), I. S. 427.

[42]) H. Ost, Ztschr. angew. Chemie 19 (1906), S. 609—615. — Englers Handb. chem. Technologie, Braunschweig 1914, VIII. H. Köhler, Ind. d. Cyanverbindungen, S. 97—101.

[43]) D. R. P. 86 913, 113 530, 181 508.

Dessauer Werke für Zucker- und Chemische Industrie A.-G., Dessau; Kaliwerke Aktiengesellschaft, Kolin, CSR.)

Das Castner-Verfahren[44]) läßt aus Natrium, Ammoniak und Kohlenstoff synthetisch Natrium-Cyanid gewinnen:

$$2\,Na + 2\,NH_3 = 2\,NaNH_2 + H_2$$
$$NaNH_2 + C = NaCN + H_2$$

(Dieses Verfahren wurde insbesondere von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt, vormals Roessler, Frankfurt a. M., zu großer Leistung entwickelt[45]).

Die zur Verwertung von Patenten zur Luftstickstoffbindung von A. Frank und N. Caro[46]) unter Mitwirkung der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (J. Pfleger und H. Freudenberg) und der Siemens & Halske A.G. (G. Erlwein) gegründete Cyanid-Gesellschaft[47]) führte zur Entwicklung des Calciumcyanamid-Verfahrens[48]) und schließlich zu dem bekannten Ausbau der Kalkstickstoffherstellung. In den Vereinigten Staaten entstand an den Niagara-Fällen das große Kalkstickstoffwerk der American Cyanamid Company[49]). Hier wurde auch das Verfahren der Cyanid-Gesellschaft, durch Schmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz ein niedrigprozentiges Cyanid herzustellen, durch Landis[50]) so weit verbessert, daß ein marktfähiges Produkt erhalten wurde. Der entsprechende chemische Vorgang ist zwar weitgehend untersucht[51]), jedoch noch nicht ganz eindeutig festgelegt. Die Formel

$$\underbrace{CaCN_2 + C}_{\text{Kalkstickstoff}} + 2\,NaCl \longrightarrow 2\,NaCl + Ca(CN)_2 \longrightarrow CaCl_2 + 2\,NaCN$$

zeigt, wie aus Kalkstickstoff durch Schmelzen mit Kochsalz sich Cyanid bildet. Das Endprodukt enthält bis 50% NaCN (es ist nicht ohne weiteres klar, ob das Cyanid als Natrium- oder Calciumsalz vorliegt, wenn auch die Deutung von Röntgen-Diagrammen das letztere wahrscheinlich macht) und hat sich als „Surrogat" oder „Aerobrandcyanid" in der Erzlaugerei für die Stahlhärtung sowie für die Herstellung von Ferrocyaniden gut eingeführt. Ein nach dem Landis-Prozeß hergestelltes Cyancalciumpräparat (40—50% $Ca(CN)_2$) spielt unter dem Namen „Cyanogas" eine Rolle in der Schädlings-

---

[44]) D. R. P. 90 999, E. P. 12 219 (1894), E. P. 21 732 (1894).

[45]) F. Muhlert, Ind. d. Ammoniak- u. Cyanverb., Leipzig 1915, S. 177 ff. — D. R. P. 126 241, 148 045, 148 046. — Chem. Industrie 27 (1904), S. 23.

[46]) D. R. P. 88 363, 108 971, 116 087, 116 088.

[47]) Ztschr. angew. Chemie 16 (1903), S. 520 u. 533. — A. Frank u. N. Caro, Chem. Industrie 38 (1915), S. 445.

[48]) K. W. Jurisch, Salpeter u. s. Ersatz, Leipzig 1908, S. 257 ff. (ausführl. Lit. S. 272—293). — Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Grossmann), Stuttgart 1931. F. Janke, „Kalkstickstoff", S. 43.

[49]) J. Soc. Chemical Industry 3 (1920), S. 324 R.

[50]) W. S. Landis, Chem. Metallurg. Engin. 22 (1920), I, S. 265. — Ders., U. S. P. 1, 359, 257.

[51]) Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Grossmann), Stuttgart 1931, H. H. Franck, Chemie d. Kalkstickstoffs, S. 135 ff.

bekämpfung. Wegen seines geringen CN-Gehaltes und wegen seiner Verunreinigungen (Kalk, Carbid, Kochsalz, Kalkstickstoff, Kohlenstoff) ist das Aerobrandcyanid für viele Zwecke nicht geeignet; insbesondere wird es kaum der Galvanotechnik dienen können.

Geringeren Produktionsumfang als obige Prozesse haben zwei Gruppen synthetischer Verfahren, die noch erwähnt werden müssen. Es handelt sich einmal um Verfahren von Bucher[52]) und von Thorsell[53]), welche aus Alkalien, Kohle und Luftstickstoff mit Eisenzusatz Cyanide gewinnen lassen, eine Möglichkeit, die schon sehr früh untersucht wurde[54]). Weiter haben wir die hauptsächlich von der I. G. Farbenindustrie entwickelte katalytisch beeinflußte Synthese aus Ammoniak, Kohlensäure, Formamiddämpfen[55]) bzw. Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff[56]). Schließlich seien noch die Vorschläge angeführt, die sich mit der Oxydation von Rhodaniden mittels Sauerstoff, Salpetersäure u. ä. zu Cyanwasserstoff befassen[57]).

Daneben verdient die Möglichkeit, Cyannatrium synthetisch aus Soda, Kohlenoxyd und Ammoniak zu gewinnen, einer Erwähnung[58]). Auch der elektrische Lichtbogen wird zur Erfassung des Luftstickstoffes für die Cyanbildung herangezogen[59]); Ausgangspunkt der Fabrikation bilden mit Stickstoff und Wasserstoff verdünnte Kohlenwasserstoffe, die nach der Gleichung

$$2\,C + H_2 + N_2 = 2\,HCN$$

bei der im Lichtboden herrschenden Temperatur von ca. 3500° Blausäure bilden. Mit solchen Lichtbogenverfahren arbeiten die „Azot" (Polen) und die CIBA in Monthey (Schweiz)[60]). Auch Synthesen auf photochemischer Basis sind erfolgreich versucht worden[61]).

II. Giftigkeit der Blausäure und ihrer Derivate.

Je nach dem Verwendungszweck kommt Blausäure entweder in reiner Form oder als „Cyanid", d. h. in Form eines Blausäure-Salzes,

[52]) J. E. Bucher, J. Ind. Engin. Chemistry 9 (1917), S. 233—253.

[53]) Th. Thorsell, Ztschr. angew. Chemie 33, I (1920), S. 239, 245 u. 251.

[54]) D. R. P. 12 351 (1880); V. Alder, Ber. Chem. Ges. 14 (1881), S. 1126. — E. Täuber, Ber. Chem. Ges. 32 (1899), S. 3150.

[55]) D. R. P. 460 613 (1924). — Vgl. auch H. Küster, Dissertation, Braunschweig 1930 (Literatur S. 1—8).

[56]) D. R. P. 549 055 (1930).

[57]) D. R. P. 97 896 (1895). — D. R. P. 410 418 (1923), 411 104 (1923), 488 271 (1924). — W. Gluud, Chem. Ztg. 57 (1933), S. 54. („Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik.")

[58]) D. R. P. 449 730 (1922), 460 134 (1925). — F. A. Henglein, Chem. Ztg. 54 (1930), S. 510. — K. Müller, Diss. K. 1926.

[59]) H. Hoyermann, Chem. Ztg. 26 (1902), S. 70.

[60]) B. Waeser, Luftstickstoffindustrie, 2. Leipzig 1932, S. 139, 147 u. 346.

[61]) D. R. P. 458 756 (Zusatz z. D. R. P. 457 563).

in den Handel. Am gebräuchlichsten sind die Alkalicyanide, also vor allem die Kalium- und Natriumsalze des Cyanwasserstoffs; für gewisse Zwecke werden jedoch auch die Erdalkalicyanide, insbesondere Calciumcyanide (Schädlingsbekämpfung), und Quecksilbercyanide (Saatgutbeize) angewandt. Weniger verwandt mit diesen Gruppen sind die Ferro- und Ferricyanide, die wiederum als Kalium- oder Natriumsalze („Gelbkali", „Gelbnatron", „Rotkali"), mannigfache Verwertung finden. Alle diese Produkte enthalten die Blausäure bzw. die Cyangruppe mehr oder weniger fest gebunden. Aus den meisten Salzen bzw. ihren Lösungen läßt sich die Blausäure durch Säuren freimachen und entweicht dann auch aus den Lösungen der Reaktionsgemische in Gasform. Ihr besonders niedriger Siedepunkt (25,6°)*) bedingt einen schon bei Zimmertemperatur hohen Dampfdruck. Sie könnte daher mit gewisser Berechtigung auch unter die Gase eingegliedert werden; doch wird sie allgemein als Flüssigkeit betrachtet (eine Definition, die bei Rechtsfällen von Bedeutung werden kann). Schon schwache Säurekonzentrationen machen Blausäure aus Cyaniden frei, weshalb z. B. der Salzsäuregehalt des Magensaftes aus aufgenommenen Cyansalzmengen sofort Blausäure entwickelt und so Vergiftung herbeiführt. Sogar durch die Kohlensäure der Luft werden Cyanide zu Karbonat und Cyanwasserstoff zersetzt; deshalb sind überall dort besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich, wo mit Cyaniden gearbeitet wird: in der Galvanotechnik, bei der Golderzlaugerei, bei Ansammlung der Gasreinigungsmasse, bei der Stahlhärtung usw.

Scheele, dem als Erstem die Herstellung von Blausäure, allerdings nur in wässeriger Lösung, gelungen war, hatte noch keine Ahnung von der Gefährlichkeit dieses Chemikals; er schreibt: „Diese Materie hat einen sonderbaren nicht unangenehmen Geruch, einen Geschmack, der etwas ans Süße grenzt, und etwas Erhitzendes im Munde, und ist zugleich zum Husten reizend"[62]). Im Laufe der seitdem verflossenen 150 Jahre ist die Kenntnis von der Giftwirkung der Blausäure gründlicher geworden; allerdings oft auch gründlich bis zur Überschätzung. So kam schon im Jahre 1813 ein Berliner Apotheker mit dem Vorschlag heraus, beim Kampf gegen die Berlin

*) Andere Siedepunktsangaben sind irrtümlich und beruhen wahrscheinlich auf Verwendung nicht ganz reiner Blausäure (nach eigenen Untersuchungen).

[62]) C. W. Scheele, Phys. u. Chem. Werke, herausgeg. v. S. F. Hermbstädt, Berlin 1793, S. 335.

bedrohenden Franzosen mit Blausäure getränkte Lappen an den Bajonetten zu befestigen, um durch dieses Kampfmittel dem Gegner überlegen zu werden[63]). Dieselbe Unkenntnis der Grenzen, die der Giftigkeit der Blausäure durch ihre rasche Flüchtigkeit gezogen sind, veranlaßte noch während des Weltkrieges die Franzosen, insgesamt 2000 t flüssige Blausäure als Granatenfüllung zu verschießen, die aber keinerlei wesentlichen Schaden anrichten konnten. Die dabei in dem Kampfgelände erzeugten Gaskonzentrationen konnten auch innerhalb kurzer Einatmungszeit nicht zur Vergiftung genügen und verflüchtigten sich überdies sehr rasch[64]). Diese nicht weiter verwunderliche Wirkungslosigkeit darf nun nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Blausäure ein gefährliches Giftgas, wenn auch kein Kampfgas ist.

Die Giftwirkung der Blausäure bei Mensch und Tier und in gewissem Sinne auch bei den Pflanzen, beruht darauf, daß die „innere Atmung der Gewebe“, d. h. die Sauerstoffversorgung der Zellen durch Spuren von Blausäure gehemmt oder ganz unterbunden wird. Die tierischen Zellen, insbesondere die Blutkörperchen, enthalten ein eisenhaltiges Ferment (Cytochrom), das als Katalysator für die Atmungsvorgänge zu betrachten ist, d. h. für die Aufnahme von Sauerstoff durch das Blut zum Weitertransport an die Sauerstoff verbrauchenden Zellen, in denen wiederum dasselbe Atmungsferment den Gaswechsel regelt. Vom Körper irgendwie aufgenommene Blausäuremengen verbinden sich nun mit dem Eisen dieses Fermentes und machen es damit für seine Aufgabe unfähig. Das Blut kann sich weiterhin zwar noch mit Sauerstoff beladen, aber die Reduktion des oxydierten Fermenteisens wird durch die Blausäure gehemmt, damit also der Gaswechsel innerhalb der Zellen und somit die Atmung des ganzen vergifteten Organismus zum Stillstand gebracht.

Diese Hemmung der Zellatmung im tierischen Organismus durch HCN, die bereits vor 50 Jahren von Claude Bernard entdeckt worden war, ist in den letzten Jahren besonders eingehend von O. Warburg studiert worden[65]); Warburg hat auch die analoge Erscheinung im Pflanzenreich, die Hemmung der Kohlensäureassimilation in Pflanzenzellen durch Blausäure, untersucht. Auch hier sind die Vergiftungserscheinungen ganz ähnlich, wie oben dar-

---

[63]) U. Müller, Die chem. Waffe, Berlin 1932, S. 69.

[64]) Vgl. F. Haber, Zur Geschichte des Gaskrieges. In „5 Vorträge“, Berlin 1924, S. 81, Anm. 3.

[65]) O. Warburg, Ztschr. angew. Chemie 45 (1932), S. 1—6. — Ders., Ber. Chem. Ges. 58 (1925), I, S. 1001—1011.

gelegt, vermutlich auf die Festlegung eines den Assimilationsprozeß katalytisch beeinflussenden Fermentes (Acceptor) zurückzuführen. Dabei konnte bewiesen werden, daß schon sehr geringe HCN-Konzentrationen ($^1/_{20000}$ Mol.) die CO_2-Assimilation bei Pflanzen dann stark hemmen, wenn die Assimilationstätigkeit die Atmungstätigkeit überwiegt. Andererseits sind erhebliche Blausäure-Konzentrationen ohne Einfluß, solange die Assimilationsintensität unter der der Atmung liegt[66]). In der Regel assimilieren und atmen die Pflanzen ebenso am Tage wie in der Nacht, d. h. sie entwickeln ständig CO_2 und O_2; jedoch ist das Verhältnis der entwickelten Mengen $\frac{CO_2}{O_2}$ bei Tage kleiner als 1, bei Nacht größer als 1; die Atmung der Pflanze tritt also tagsüber hinter der Assimilation zurück, und überwiegt nachts. Mit der obigen Feststellung findet auch die bekannte Beobachtung eine Begründung, daß Pflanzen allgemein am Tage sehr blausäureempfindlich sind, bei Nacht aber verhältnismäßig hohe HCN-Konzentrationen vertragen können*).

Es ist eine nicht zu unterschätzende Eigenart der Blausäurevergiftungen, daß sie „r e v e r s i b e l" sind. Die vom Körper aufgenommene Blausäure wird in ihm unter Bildung ungiftiger Produkte rasch zerstört, sie ist dem tierischen Organismus „körperfremd", im Gegensatz zum pflanzlichen, wo man sie gelegentlich als Stoffwechselprodukt anzusprechen geneigt ist[67]). Im Tierkörper werden in der Regel die Nitrile, von der Blausäure angefangen bis zu den höherwertigen Stufen, mit Hilfe des von Eiweißverbindungen gelieferten Schwefels in Rhodanverbindungen (—CNS) umgesetzt und als solche ausgeschieden[68]). Als Gegenmittel gegen Blausäurevergiftungen werden daher neben allgemeinen Anregungsmitteln in erster Linie schwefelhaltige Präparate empfohlen: Thiosulfat, ferner Sulfur colloidale oder Oxantin mit kolloidalem Schwefel zusammen[69]).

Der oben beschriebene „Stillstand der inneren Atmung" kann demnach wieder beseitigt werden, wenn mittels natürlicher oder künst-

---

[66]) H. E m d e u. Th. H o r n e m a n n, Archiv d. Pharmazie 269 (1931), S. 337.

*) Vgl. die späteren Ausführungen über Baum- und Gewächshausbegasung.

[67]) N. J. S t e k e l e n b u r g, Rec. trav. botaniques néerlandais 28 (1931), S. 386 ff.

[68]) S. L a n g, Arch. experim. Pathologie u. Pharmakologie 34 (1894), S. 247 ff.

[69]) A. W. F o r s t, Arch. experim. Pathologie u. Pharmakologie 128 (1928), S. 1—66.

licher Atmung, also durch Aufrechterhaltung bzw. Wiederanregung eines intensiven Blutkreislaufes die Blausäure von den vergifteten Zellen fortgeführt und möglichst rasch im Körper verteilt wird; sie kommt dabei mit den Schwefel abspaltenden Stoffen in Berührung und wird, meist unter Bildung von Rhodanid, „entgiftet". Gelingt die Entgiftung der Blausäure, ehe Atemlähmung und Herzstillstand eintreten, so wird die Vergiftung überwunden, ohne Nachwirkungen zu hinterlassen.

Daraus ergibt sich, daß die Giftwirkung der Blausäure in erster Linie von ihrer Konzentration, d. h. von der auf einmal angreifenden Menge abhängig ist und nicht so sehr von ihrer absoluten Menge, also von der innerhalb eines gewissen Zeitraumes aufgenommenen Quantität; denn wesentlich für den Ausgang der Vergiftung ist in erster Linie das Verhältnis zwischen der pro Zeiteinheit zugeführten Giftmenge und der Menge, die der Körper in der gleichen Zeit entgiften kann.

Es entspricht auch dem Mechanismus der völlig reversiblen Blausäurevergiftung, daß ein unbestrittener Nachweis chronischer Vergiftung[70]) bisher nicht erbracht worden ist. Dem steht nicht entgegen, daß eine HCN-Vergiftung sekundär bis dahin latente Krankheiten offenkundig macht und insbesondere schwache Organe noch anfälliger werden läßt*). In den wenigen Fällen, die die Bezeichnung „chronische Vergiftung" rechtfertigen könnten, handelt es sich daher vermutlich um Nachwirkungen anderer Ursache als der reinen Blausäure-Wirkung. In diesem Zusammenhange sei kurz auf die schlagwortartige Unterscheidung der verschiedenen Körpergifte in Phosgen-Typus und Blausäure-Typus hingewiesen; in die erste Gruppe gehören alle Gifte mit kumulativer Wirkung, in die zweite die Gifte mit „reversibler" bzw. resorptiver Wirkung.

---

[70]) C. J. Reed, Journ. labor. clinic. Medicine 5 (1920), S. 512—514. — H. Fühner, Deutsche medizinische Wochenschr. 45 (1919), II, S. 847—850. — Handb. d. spez. patholog. Anatomie u. Histologie, Berlin 1930, Bd. X. — E. Petri, „Vergiftungen", S. 208/9. — Auch K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorg. Chemie 6. Braunschweig 1928, S. 313.

*) Die Lunge macht hiervon in vielen Fällen eine Ausnahme. Es ist mehrfach berichtet worden, daß Leute, die lungenkrank oder asthmaleidend waren oder unter chronischen Katarrhen litten, sich besonders gern zu Begasungs- und Lüftungsarbeiten meldeten, weil geringe HCN-Konzentrationen in der Luft ihnen vorübergehend Erleichterung und Besserung brachten. Es ist auch bekannt, daß das Durchgasungspersonal selten an Erkältungen, Grippe usw. zu leiden hat, obwohl gerade derartige Leute oft jedem Witterungswechsel ausgesetzt sind.

Eine eigenartige Gruppe von Vergiftungserscheinungen verdient noch besondere Beachtung. In der Regel wird die Blausäure als Gas eingeatmet und gelangt durch die Lunge in den Blutkreislauf und in die Körperzellen. Nicht selten erfolgt auch die Vergiftung im Magen, dessen Säure aus freiwillig oder unfreiwillig aufgenommenen Cyaniden die Blausäure frei macht, die nun rasch mit dem Nahrungssaft in den Körper dringt. Weniger beachtet wird die dritte Möglichkeit, die Hautatmung. Der Gasaustausch zwischen Körper und atmosphärischer Luft durch die Haut beträgt beim Menschen etwa 1% des Lungengaswechsels**); Blausäure hat aber einen wesentlich höheren Absorptions-Koeffizienten für wasser- und fettähnliche Substanzen als Sauerstoff, was ihre perkutane Resorption in entsprechender Weise beeinflußt[71]). Auch die Lipoidlöslichkeit der Blausäure ist in Betracht zu ziehen. Je nach dem Zustand einer dem Blausäuregas ausgesetzten Hautfläche, ihrer trockenen oder feuchten, warmen oder kalten Beschaffenheit, treten mehr oder weniger erhebliche HCN-Mengen durch sie in den Körper ein.

Nach Flury geht eine Katze schon nach 20 Minuten zugrunde, wenn sie nur mit dem Körper in eine Gaskonzentration von 18 g HCN/cbm gebracht wird und die Atmungsorgane dabei vor dem Gas geschützt bleiben[72]). Die Blausäureaufnahme erfolgt besonders rasch, wenn die Haut wund oder infolge Schweißausscheidung oder aus anderen Gründen feucht ist. So wird beispielsweise bei Fröschen die Blausäure in ganz erheblichen Mengen durch die feuchte Haut aufgenommen.

Besondere Beachtung ist der Hautatmung bei der Schädlingsbekämpfung oder bei Rettungsarbeiten zu schenken, wo Menschen unter dem Schutz von Gasmasken sich eine gewisse Zeit im Gas aufhalten müssen und dabei auch durch die Haut das Gift aufnehmen. Spuren des Gases können an den Kleidern haften bleiben und sogar noch nachträglich in die Haut dringen. Zu langer Aufenthalt in hoher Blausäurekonzentration kann daher auch trotz Gasmaskenschutzes gefährlich werden. Auch das Hantieren in blausäurehaltigen Gefäßen, z. B. mit nacktem Arme bei Reinigungsarbeiten in Blausäureapparaturen, kann zu Vergiftungserscheinungen führen, die allerdings noch nie gefährlichen Charakter hatten. Hautvergiftungen mit

---

**) Die Hautoberfläche eines Erwachsenen beträgt rund 2 qm, die Gesamtoberfläche der Lungengefäße 80—100 qm.

[71]) K. W. Hetzel, Ztschr. „Gasschutz und Luftschutz" 2 (1932), S. 236—39.

[72]) F. Flury, Verh. d. Dtsch. Ges. f. angew. Entomologie 1918 (Berlin 1919), S. 68.

Blausäure ziehen je nach ihrem Grade folgende Erscheinungen nach sich: Hitzegefühl am ganzen Körper, beschleunigten Puls und Blutandrang nach dem Kopf bei gleichzeitiger Rötung der Augen; ferner Schweißausbruch und Schüttelfrost, gelegentlich Durchfall; nach Stunden oft noch Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwächegefühl und große Müdigkeit.

Die Vergiftungserscheinungen bei akuter Vergiftung durch Einatmen sind nach Flury-Zernik[73]) in vier Stadien zu unterteilen:

a) Initialstadium: Zunehmender örtlicher Reiz an den Schleimhäuten von Augen, Rachen und oberen Atemwegen, Brennen auf der Zunge, eigenartig metallisch-kratzender Geschmack in Mund und Rachen. Die ausgeatmete Luft riecht nach Blausäure, Druckgefühl in der Stirngegend, Beklemmung, Schwindel, Schwanken, reißender Kopfschmerz; Übelkeit, Erbrechen, Stuhldrang; Atmung erst beschleunigt, dann vertieft, Blutandrang nach dem Kopf, Herzklopfen.

b) Asthmatisches Stadium: Unter allmählich zunehmender Schwäche oft plötzlich Verlangsamung der Atmung bei verhältnismäßig gut erhaltener Herztätigkeit, stärkere Atemnot, aber noch keine Krämpfe und keine Bewußtseinsstörungen.

c) Konvulsivisches Stadium: Angstgefühl und Atemnot nehmen zu; das Bewußtsein schwindet, es treten tonisch-klonische und tetanische Krämpfe auf.

d) Asphyktisches Stadium: Die Pupillen sind erweitert; die Atmung wird immer flacher und steht schließlich still. Der Tod erfolgt rasch.

Über die absoluten HCN-Mengen, die von Mensch oder Tieren noch vertragen werden, und über die zu einer Vergiftung erforderlichen Mindestquanten und Gaskonzentrationen finden sich in der einschlägigen Literatur nicht sehr viel Originalangaben. Nachfolgend seien die wichtigsten Daten zusammengestellt und durch neuere Beobachtungen ergänzt; dabei ist besonderer Wert auf einheitliche Maßangaben, insbesondere der Konzentration als g HCN pro cbm (bzw. mg HCN pro Liter), gelegt worden. Konzentrationswirkungen ohne Angabe der Einwirkungszeit sind unberücksichtigt geblieben; auf Temperaturangaben konnte verzichtet werden.

Über die Blausäureempfindlichkeit des Menschen liegen folgende Beobachtungen vor: Nach Koelsch können (in galvanotechnischen Betrieben) 10 mg HCN pro Kubikmeter dauernd ohne jede Schädigung, nach Flury und Heubner 40—50 mg HCN pro Kubikmeter ohne erstere schädliche Nachwirkungen vertragen werden[74]), letztere Menge kann vorübergehend Kopf-

[73]) F. Flury u. F. Zernik, Schädliche Gase, Berlin 1931, S. 404.

[74]) F. Flury u. W. Heubner, Biochem. Ztschr. 95 (1919), S. 249—256.

schmerzen, Übelkeit, Herzklopfen und Erbrechen erzeugen[75]). Eine innerhalb 12 Stunden in gleichmäßiger Unterteilung zugeführte Menge von 2 g HCN (dem Magen in Form von gelbem Blutlaugensalz zugeführt) wird gerade noch ohne dauernden Schaden aufgenommen[75]). Solchen noch ungefährlichen Konzentrationen gegenüber kann eine gewisse Gewöhnung eintreten, die die Wirkung abschwächt. 60—70 mg HCN pro Kubikmeter liegen bereits an der Grenze des Gefährlichen, und höhere Konzentrationen, über 100 mg und mehr, können den Tod bewirken. Der Tod tritt bei niederen tödlichen Konzentrationen oft erst nach einer oder mehreren Stunden ein, kann jedoch bei hohen Konzentrationen (über 1 g/cbm) sofort erfolgen. Rettung ist nur möglich, wenn es gelingt, die Atmung zu erhalten. Die dosis minima letalis, diejenige Menge also, die dem Körper mindestens zugeführt werden muß, um den Tod herbeizuführen, beträgt nach Lehmann[76]) für den Menschen etwa 1 mg HCN pro Kilogramm Körpergewicht, für einen Erwachsenen also etwa 70 mg HCN; dabei ist natürlich an die sofortige Aufnahme der Gesamtmenge gedacht. Lehmann[77]) hat an sich selbst ausprobiert, daß 10—12 mg HCN in Wasser, auf einmal genommen, unschädlich sind, und nimmt 20 mg als oberste Grenze des Ertragbaren an*).

Für Cyankalium wird eine Menge von 0,25 g als tödliche Dosis angegeben; die hierin enthaltene CN-Menge ist zwar wesentlich größer als oben für die dosis letalis angegeben, sie wird aber jedenfalls nicht sofort restlos im Körper frei, so daß die dabei tatsächlich wirksame Menge wohl bei 70 mg HCN liegen dürfte[78]).

Bei der üblichen Begasungskonzentration (schwankend zwischen 1 g und 10 g HCN/cbm, je nachdem ob es sich um Warmblüter- oder Insektenbekämpfung handelt) wird die tödliche Menge unter Umständen mit nur wenigen tiefen Atemzügen aufgenommen. Eine Gewöhnung an Blausäure erfolgt, außer in dem obenerwähnten Ausmaße, nicht. Bei wiederholter Einatmung schädlicher Mengen kann die Empfindlichkeit gegenüber dem Gase sich noch steigern. Ganz vereinzelt sind Fälle von Idiosynkrasie beobachtet worden, also eine anormale Empfindlichkeit gegenüber geringsten Blausäuremengen, die zu erheblichen Vergiftungserscheinungen führt. Die Blausäureempfindlichkeit wird ferner durch Alkoholgenuß beträchtlich gesteigert.

Die dosis minima letalis kann für alle größeren Warmblüter ganz allgemein als 0,5—1,0 mg pro Kilogramm Körpergewicht angenommen werden. Affen, Katzen und Hunde werden durch Konzentrationen von 200 bis 300 mg/cbm innerhalb weniger Minuten getötet.

---

[75]) K. A. Hofmann, Lehrb. d. Anorg. Chemie. 6. Braunschweig 1928, S. 313.

[76]) R. Kobert, Lehrb. der Intoxikationen, 2. Stuttgart 1906, II, S. 845.

[77]) K. B. Lehmann, Chemiker-Ztg. 39 (1915), S. 574.

*) Nach dem Deutschen Arzneibuch beträgt für offizinelle Blausäure das Maximum der einmaligen Gabe 2 mg und der Tagesgabe 6 mg HCN (D. A. B. 6 (1926), S. 67/68).

[78]) Vgl. Starkenstein-Rost-Pohl, Toxikologie, Berlin 1929, S. 243.

Kleinere Warmblüter vertragen teilweise größere absolute Mengen; Kaninchen, Meerschweinchen, Ratten, Mäuse[79]) sterben erst nach Aufnahme von 2—5 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Ihre Empfindlichkeit gegenüber den verschiedenen Gaskonzentrationen ist jedoch ganz unterschiedlich: Meerschweinchen und Kaninchen vertragen, wahrscheinlich ihrer besonderer Atmungs-Schutzreflexe wegen, relativ starke Konzentrationen, erstere sogar 0,2 g HCN/cbm über 1 Stunde lang ohne Beschwerden, Kaninchen zeigen unterhalb 0,13 g pro Kubikmeter keine Vergiftungserscheinungen mehr[80]). Ratten sind widerstandsfähiger als Mäuse. Besonders empfindlich sind Vögel (Hausgeflügel) gegen Blausäure.

Bei den Insekten findet man alle Stufen der Blausäureempfindlichkeit von hartnäckiger Widerstandsfähigkeit (Stabheuschrecken, Kakerlaken, Mehlwürmer) bis zur Überempfindlichkeit (Stechmücken, Fliegen, Schmetterlinge). In einigen Fällen sind sogar die Insekteneier (Wanzen) noch leichter abzutöten als die Larven und vollentwickelten Tiere. Bei der Fülle des Materials, das in zahlreichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet der angewandten Entomologie angesammelt ist, ist es nicht möglich, im Rahmen dieses Buches Einzelheiten hierzu zu bringen*).

Es ist behauptet worden, daß die Blausäureempfindlichkeit um so größer sei, je höher die Körpertemperatur und das Sauerstoffbedürfnis des betreffenden Tieres sei[81]), und schon Preyer[82]) ordnete die Wirbeltiere in bezug auf ihre HCN-Resistenz in nachfolgende Reihe ein: Fische, Amphibien, Reptilien, Säugetiere, Vögel. Solche Regeln sollen und können natürlich nur Anhaltspunkte geben und sind unter dieser Einschränkung gelegentlich recht brauchbar.

Während in der Regel die Vergiftungen auf Einatmung bzw. Resorption gasförmiger Blausäure zurückzuführen sind, wirken Cyansalze und organische Blausäure-Derivate auch direkt auf den Organismus, sei es durch Aufnahme mit der Nahrung, sei es durch subkutane oder intravenöse Injektionen u. ä. Cyanide und andere Blausäure-Derivate haben meist eine geringere Giftwirkung als der

---

[79]) Vgl. A. Heffter, Handb. d. experim. Pharmakologie (1923), I, Reid Hunt, S. 771 ff.

[80]) F. Flury u. F. Zernik, Schädliche Gase, Berlin 1931, S. 402.

*) Tierversuche mit Blausäure haben schon sehr früh auch bei den Chemikern Interesse gefunden. In Liebigs Annalen vom Jahre 1832 (S. 358/59) findet man beispielsweise zwei äußerst anschauliche Schilderungen über die Wirkung der Blausäure auf Igel und Asseln. (Der nur geringe Erfolg der recht drastischen Behandlung läßt übrigens auf geringen Gehalt der damals benutzten Blausäure schließen.) — Eine Tabelle von 296 der frühesten Tierversuche zur Prüfung der physiologischen Wirkung der Blausäure findet sich bei W. Preyer, s. Anm. [82]).

[81]) G. Wedemeyer, Physiologische Untersuchungen, Hannover 1817, S. 234—260.

[82]) W. Preyer, Die Blausäure (physiologisch), II. Teil, Bonn 1870, S. 45.

in ihnen enthaltenen CN-Menge entspricht; ihre Giftigkeit hängt vor allem von der Löslichkeit ab; völlig unlöslich und daher ungiftig sind gewisse Doppelcyanide (z. B. Silbercadmiumcyanid u. a.). Halogenderivate der Blausäure (Chlorcyan, Bromcyan) haben im wesentlichen die gleiche Wirkung wie Blausäure*).

Zum Schluß der Betrachtungen über die Giftigkeit sei noch angedeutet, daß Blausäure nur geringe bakterizide und fungizide Wirkung hat. Bakterien erleiden zwar in äußerst verdünnten Blausäurelösungen Wachstumshemmung[83]) (in Sonderfällen allerdings Wachstumsförderung), von gasförmigem Cyanwasserstoff hingegen werden nur wenige Arten beeinflußt. Niedere Pilze, Flechten u. dgl. können durch Blausäure nur schwer geschädigt werden; die fungizide Blausäurewirkung[84]) liegt weit unter der des Schwefelwasserstoffes.

Pflanzensamen (Saatgetreide) werden durch HCN-Begasung nur bei Anwendung hoher Konzentrationen merklich in ihrer Keimkraft gehemmt; niedrige Konzentrationen können sogar das Wachstum beschleunigen und fördern (vgl. S. 40).

In bezug auf die Konstitutionsformel ist es immer strittig geblieben, ob der Blausäure die Isonitrilform H — (N = C) bzw. H — (N ≡ C) oder die normale Formel H — (C ≡ N) zuzuschreiben ist bzw. ob ein Gleichgewichtszustand beider Arten vorliegt[85]). Die Frage der Konstitution der Blausäure ist insofern von Bedeutung, als Nitrile und Isonitrile allgemein bezüglich ihrer Giftwirkung, Stabilität und Geruchsintensität voneinander verschieden sind. Eine Klärung der Frage könnte daher neues Licht auf den Mechanismus der Blausäurevergiftung werfen.

Die Bezeichnung Blau„säure" ist irreführend; wasserfreier flüssiger Cyanwasserstoff hat keine sauren Eigenschaften, seine Dissoziation ist ähnlich der destillierten Wassers. Jedoch bildet Blausäure durch Austausch des Wasserstoffatomes gegen Metallatome Salze.

---

*) Über die Giftigkeit anderer Cyanderivate (die in diesem Zusammenhang wenig von Bedeutung sind), insbesondere über die Gruppe der Nitrile und Cyanhydrine, finden sich zahlreiche Angaben ebenfalls in A. Heffter, Handb. d. experim. Pharmakologie (1923), I (Reid Hunt, Cyanwasserstoff usw.).

83) E. Löffler u. R. Rigler, Biochem. Ztschr. 173 (1926), S. 449—454. — F. M. Burnet, Journ. of pathol. a. bacteriol. 30 (1927), S. 21—38 (mit Literatur). — F. Polák, Centralbl. 1928, I, S. 367.

84) R. G. Tomkins, Proc. Royal Soc. London 111 (1932), Ser. B., S. 210—226.

85) E. H. Usherwood, J. Chem. Soc. 121 (1922), S. 1604. — Enklaar, Rec. trav. chim. Pays-Bas 42 (1923), S. 1000; 44 (1925), S. 889; 45 (1926), S. 414; 46 (1927), S. 709. — Lothar Wöhler u. J. F. Roth, Chemiker-Ztg. 50 (1926), S. 782. — J. E. Coates, L. E. Hinkel u. Th. A. Angel, J. Chem. Soc. (1928), I, S. 540. — A. Dadieu, Naturwissenschaften 18 (1930), S. 895. — L. Reichel u. O. Strasser, Ber. Chem. Ges. 64 (1931), II, S. 1997.

III. Bedeutung und Umfang der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure.

Nachdem in den vorigen Kapiteln Cyanide und Blausäure vom chemisch-technischen und physiologischen Standpunkt aus behandelt worden sind, soll nun der Begriff Schädlingsbekämpfung in seiner allgemeinen Bedeutung und in seinen besonderen Beziehungen zu Blausäure und Cyaniden einer kurzen Betrachtung unterzogen werden. Verfolgen wir die Entwicklung in der Schädlingsbekämpfung von ihren unsprünglichsten Anfängen an, so werden bereits die drei allgemein zu unterscheidenden Anwendungsgebiete deutlich, die sich heute scharf voneinander abgrenzen. Schon vor Jahrtausenden entstand mit der primitivsten Entlausungsbeschäftigung unserer Vorfahren die Ungezieferbekämpfung; mit den ersten Fallenvorrichtungen zur Erfassung von Vorratsschädlingen beginnt die Entwicklung des mit der Zeit immer gewissenhafter werdenden Vorratsschutzes; und die in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewinnenden Organisationen und Unternehmungen zur Bekämpfung von Parasiten der Kulturpflanzen kennzeichnen die Bedeutung, die dem Pflanzenschutz beizumessen ist. Während die Ungezieferbekämpfung in erster Linie hygienischen Zwecken dient und nur mittelbar von wirtschaftlichen Gesichtspunkten beeinflußt wird, dienen Vorratsschutz und Pflanzenschutz dem Interesse bestimmter Wirtschaftszweige.

Die Bedeutung der Ungezieferbekämpfung, also der Schädlingsbekämpfung mit hygienischer Zielsetzung, kann schwer zahlenmäßig erfaßt werden. Ihr ungeheurer Wert läßt sich jedoch leicht ermessen, wenn man nur die Maßnahmen und Erfolge im Kampfe gegen die Pest und ihre Überträger (Ratte und Pestfloh) betrachtet, oder wenn man die Ergebnisse der Malariabekämpfung in zuvor unbewohnbaren Sumpfgebieten oder die Erfolge gegen die Schlafkrankheit und anderes mehr studiert, ganz abgesehen von der Ungezieferbekämpfung als Teilgebiet der Wohnungshygiene[86]).

---

[86]) A. Hase, „Bettwanzenbekämpfg. m. HCN", Ztschr. angew. Entomologie 4 (1918), S. 296. Ders., „Ungezieferbek. u. Wohnungssanierung" KALI 15 (1921), S. 8—12. — W. Heerdt, „Wanzenvertilgung", D. Ztschr. öff. Gesundh.-Pflege 4 (1928), S. 53—59. — E. Teichmann, „Bek. d. Fliegenplage", Ztschr. angew. Entomologie 4 (1918), S. 347—365. — Ders., „Winterbek. d. Stechmücken", Ztschr. angew. Entomologie 5 (1919), S. 118—125.

Am sinnfälligsten ist der Nutzen der Schädlingsbekämpfung auf dem Gebiete des Vorratsschutzes; hier kann man mit ausreichender Sicherheit den Schaden schätzen, den es durch zweckdienliche Maßnahmen zu verringern gilt. Noch immer bleibt allerdings auf diesem Gebiet sehr viel zu tun übrig; in Deutschland ist

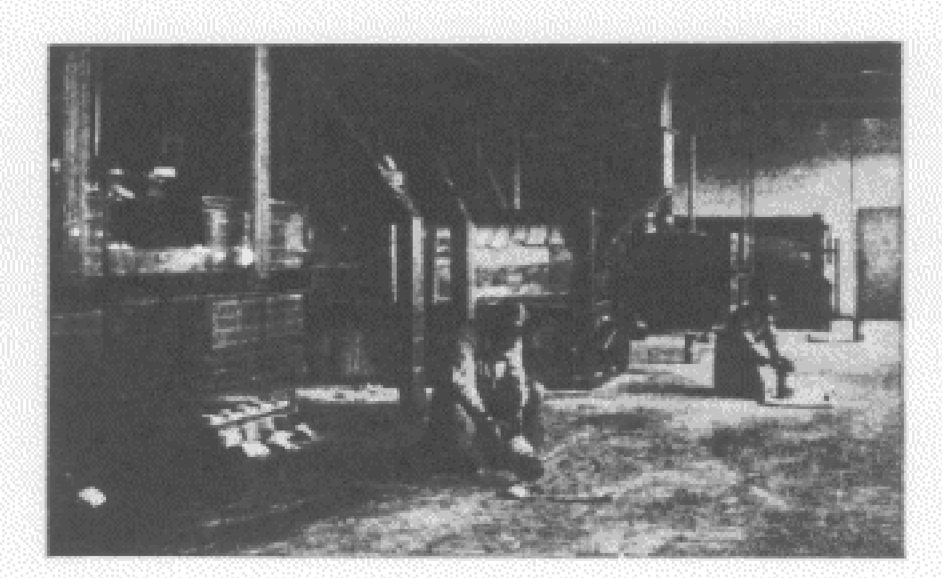


Abb. 1. Mühlendurchgasung (Zyklon-Verfahren).

die „Gesellschaft für Vorratsschutz“[87]) emsig bemüht, weiten Kreisen Rat und Aufklärung in allen Fragen des Vorratsschutzes zu geben, auch wird von den zuständigen Behörden die Bedeutung einer zielbewußten Bekämpfung der Vorratsschädlinge durchaus nicht verkannt. Die betroffene Wirtschaft ergreift selbst alle möglichen Maßnahmen zu diesem Zwecke, doch sind natürlich allen diesen Bestrebungen durch die Ungunst der Zeit Schranken gesetzt. England besitzt in dem Imperial College of Science and Technology, Biological Station, ein Institut, das mit seinen Zielen und mit den Persönlichkeiten, die dort tätig sind, als eines der wertvollsten für das Gebiet des Vorratsschutzes gelten darf, und in den Vereinigten Staaten sind dem U.S. Departement of Agriculture mehr noch als in England die Möglichkeiten gegeben, einen groß aufgezogenen Vorratsschutz zu überwachen und dafür erhebliche Zuschüsse von Staat und Wirtschaft zu erhalten. In geringerem Umfange, aber doch mit großer Aufmerksamkeit wird auch in fast allen anderen zivilisierten Ländern der Vorratsschutz überwacht und allmählich in neue Bahnen gelenkt.

Um die Bedeutung des Vorratsschutzes für die Volkswirtschaft klar zu machen, seien nur einige Zahlen genannt: In Deutschland beträgt der Wert des

[87]) F. Zacher, Mitteil. d. Ges. f. Vorratsschutz, Berlin, 8 (1932), S. 42/43. — Ders.: Staatl. gepr. Desinfektor, Berlin 7 (1932), S. 23.

jährlich allein von Insekten zerstörten Inlandsgetreides nach vorsichtiger Schätzung schon etwa 100 Millionen Goldmark[88]). Nach Heymons[89]) vernichten die Mehlmotten in deutschen Mühlen jährlich für ½ bis 1 Million Goldmark Werte. Man schätzt die Zahl der in Deutschland vorhandenen Ratten auf 40 Millionen und den dadurch verursachten jährlichen Verlust an Volksvermögen auf mehr als 200 Millionen Goldmark; in England soll der gleiche Verlust 300 Millionen Mark und in Frankreich sogar 800 Millionen Mark jährlich betragen[90]). Allein in Paris sollen täglich 180 tons Nahrungsmittel von Ratten vernichtet werden. Diese Zahlen werden verständlich,



Abb. 2. Raum mit Gefrierfleischstapeln fertig zur Durchgasung mit Zyklon.

wenn man bedenkt, daß z. B. ein Wanderrattenpaar mit seinen innerhalb eines Jahres gezeugten Nachkommen jährlich bis zu 600 Zentner Brot oder die entsprechende Menge Brotgetreide verzehrt. Erheblich ist auch der Schaden, den Feld- und Hausmäuse anrichten; ein Feldmäusepaar und seine innerhalb eines Jahres erzeugten Nachkommen (300—400 Stück!) vertilgen etwa 900 kg

---

[88]) Ztschr. f. angew. Entomologie, Anzeiger für Schädlingskunde, Monographien zur angew. Entomologie, sämtlich erschienen im Verlag Paul Parey, Berlin.

[89]) E. Burkhardt, Biologie der Mehlmotte, Ztschr. angew. Entomologie 6 (1920), S. 28.

[90]) G. Venzmer, Kosmos 28 (1931), S. 151—156 u. 259, sowie Abb. S. 167.

Getreide jährlich[91]). In den Vereinigten Staaten — um noch einige weitere Beispiele zu bringen — rechnet man damit, daß 10% des Ertrages der gesamten Landwirtschaft den Schädlingen anheimfallen und daß eigentlich 200 000 Menschen nur für den Unterhalt der Ratten arbeiten. In den amerikanischen Molkereien verursacht allein die Fliegenplage einen Schaden von schätzungsweise 60 Millionen Dollar jährlich. Und der an Nutzholz in USA. nur durch Insekten angerichtete Schaden wird auf jährlich 45 Millionen Dollar geschätzt[92]). Was schließlich die Kleidermotten in den Haushaltungen der ganzen Welt an Werten vernichten, ist kaum zu schätzen. Motten, Wanzen, Mäuse und Ratten veranlassen beispielsweise in Deutschland eine Menge von Zeitungsinseraten, Angeboten in Fachblättern und Propaganda-Schriften, deren Wert auf 50 Millionen Mark jährlich geschätzt worden ist.

Nicht minder groß ist der Schaden, den Parasiten aller Art den Pflanzenkulturen zufügen und zu dessen Einschränkung in allen Ländern energische Pflanzenschutz-Maßnahmen ergriffen worden sind. Heuschrecken und Ameisen vernichten oft ganze Länderstrecken, Mäuse-[93]) und Kaninchenplagen[94]) stellen den Ernteertrag großer Gebiete in Frage; und sogar die Schildläuse haben sich in den Orangen- und Zitronengebieten der ganzen Welt zu einer den Bestand der Plantagen bedrohenden Gefahr entwickelt, der planmäßig und unter Aufwendung großer Mittel entgegengetreten werden muß.

Neueste amtliche Schätzungen aus Kalifornien besagen, daß allein für diesen letzten Zweck dort im Jahre 1931/32 mehr als 6 Millionen Dollar ausgegeben worden sind[95]). In Argentinien haben nach ebenfalls amtlicher Schätzung die Heuschrecken wieder kürzlich 700 000 ha Leinsaat und Weizen vernichtet[96]). In Deutschland wird der durch Pflanzenkrankheiten und -schädlinge hervorgerufene Schaden auf 1 bis 2 Milliarden Goldmark jährlich geschätzt (allein 30% der deutschen Weinernte fallen den Schädlingen zum Opfer[97]).

Im allgemeinen eignen sich zur Schädlingsbekämpfung sowohl für den Pflanzen- als auch für den Vorratsschutz viele Mittel von geringer Giftigkeit[98]); und auch bei der Ungezieferbekämpfung be-

---

[91]) Vgl. auch K. Metzel, Schädlingsbek. im Bahnbereiche, Berlin 1933, 86 S.

[92]) U. S. Department of Agric., Bulletin No. 1490 (1927).

[93]) Vgl. auch K. Floericke, Nagetiere (Kosmos), Stuttgart 1932, S. 35.

[94]) Vgl. The Daily Telegraph, Sydney, 23. Jan. 1933, S. 1 u. 7 (m. Abb.).

[95]) Errechnet nach The California Citrograph, Los Angeles, 1933, H. 3, S. 87.

[96]) Chem. Industrie 55 (1932), S. 858.

[97]) G. Lederer, Einführg. i. d. Schädlingskunde, Guben 1928/32 (472 S. u. Abb.), S. 1/2. — S. a. Appel, „Landanzeiger" (Beil. Mainzer Anzeiger) v. 13. XII. 1932.

[98]) Vgl. den sehr guten Überblick über dieses Gebiet in W. Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz, Leipzig 1927.

hilft man sich nicht selten mit mehr oder weniger harmlosen Mitteln, Meerzwiebelpräparaten, Pyrethrum-Pulvern, schwefliger Säure usw. Doch bleiben in der Schädlingsbekämpfung Aufgaben offen, die nur mit hochwirksamen Giften, in erster Linie mit Blausäure zu erfüllen sind. Während die Durchschnittsmittel nur einer oberflächlichen behördlichen Überwachung zu unterliegen brauchen, müssen selbstverständlich alle auf Basis von Blausäure und ihren Derivaten beruhenden Verfahren von den zuständigen Behörden mit gewissen Einschränkungen versehen werden. Das führt zum Ausbau besonderer gesetzlicher Vorschriften und zur Entwicklung staatlicher oder privater Organisationen. Diese sind je nach Charakter des einzelnen Landes unterschiedlich, haben in Ziel und Arbeitsweise aber vielerlei Ähnlichkeit miteinander und führen damit zu gewissen internationalen Beziehungen.

In den gesetzlichen Vorschriften der Länder tritt oft eine recht verschiedenartige Auffassung über die Giftgefährlichkeit der Blausäure zutage; von dieser Auffassung hängt die Entscheidung ab, ob der Gesetzgeber die Anwendung des Giftgases ernstlich fördern will oder nicht. Dies ist weiterhin sehr davon abhängig, ob und in welchem Maße das betreffende Land unter solchen Schädlingen leidet, die nur mit hochgiftigen Gasen erfolgreich zu bekämpfen sind. Verständlicherweise ist am schnellsten eine gewisse Einheitlichkeit in der Frage der Schiffsentwesung[99]) erzielt worden. Durch das Pariser Internationale Sanitätsabkommen vom 21. 6. 1926 (dem bisher etwa 70 Staaten beigetreten sind)[100]) wurde vereinbart, daß alle im Interesse der Seuchenbekämpfung auf Schiffen zu ergreifenden Maßnahmen, insbesondere die Rattenbekämpfung, nach international festgelegten Richtlinien und unter ständiger gegenseitiger Fühlungnahme erfolgen sollen. Art. 28 dieser Konvention verlangt regelmäßige Inspektion und Zeugniserteilung über den Zustand der Schiffe; erforderlichenfalls hat Entrattung nach einem

---

[99]) P. G. Stock, Proc. Royal Soc. Medicine 17 (1923/24) Section Epidemiol. a. State Medic. S. 9—32 (Abb.). — C. V. Akin u. G. C. Sherrard, Public Health Reports (Washington) 43 (1928) S. 2647—70. — M. F. de Bruyne, „Die Gasmaske" (Auer-Gesellschaft, Berlin) 5 (1933) H. 1, S. 7 bis 10 (Abb.), sowie L. Gaßner, ebda. S. 16—17 (Abb.) und O. Greiser, ebda. S. 18—19 (Abb.).

[100]) Vgl. Reichsgesetzblatt 1930, II, S. 589—664, S. 1268.

autorisierten Begasungsverfahren zu erfolgen[101]). Ausführlich gehaltene Ausführungsbestimmungen der Länder bringen hierzu weitere wertvolle Ergänzungen.

Die „Internationale Sanitätskonvention" überwacht laufend die Innehaltung dieser internationalen Regelungen. Erst kürzlich hat sich das Comité Permanent de l'Office International d'Hygiène Publique (April/Mai 1932) eingehend mit der Frage der Schiffsdurchgasung beschäftigt[102]). In dem darüber erschienenen Bericht wird nochmals hervorgehoben, daß die Schiffsentrattung nicht als Ab-

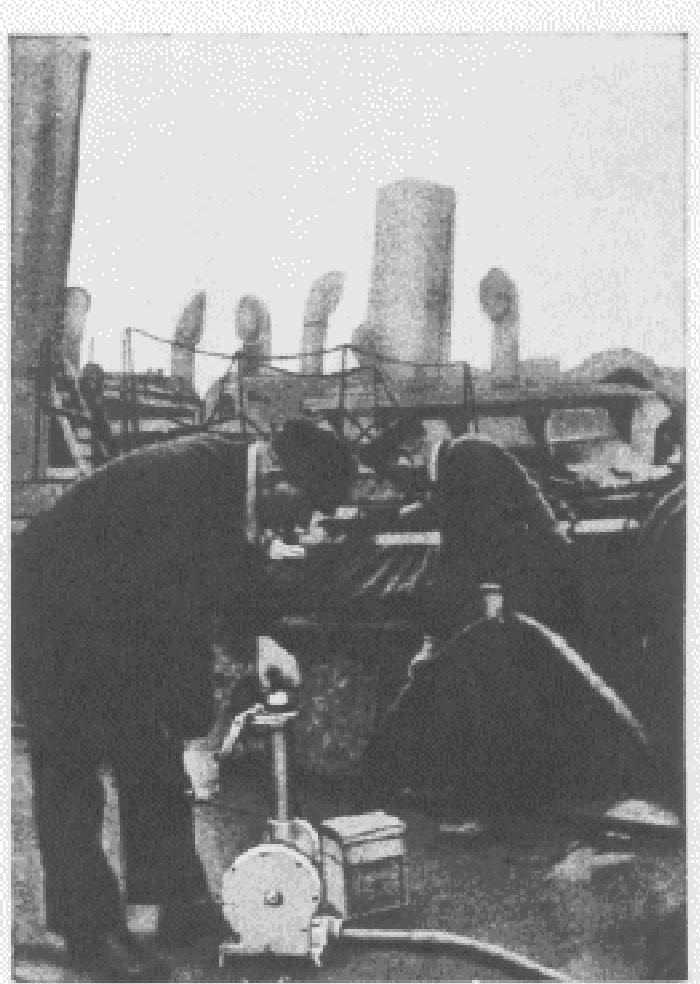


Abb. 3. Decksentrattung auf Seeschiffen mit Cyancalcium (Calcid).

wehrmaßregel bei akuter Pestgefahr, sondern als eine im allgemeinen Interesse vorzunehmende Prohibitivhandlung zu betrachten und auf jede Weise zu fördern ist. Zur Zusammenarbeit mit dem genannten Comité Permanent setzte der Hygiene-Rat des Völkerbundes Anfang 1928 eine Kommission zum Studium der Schiffsbegasung ein. Nach Aufstellung eines Versuchsprogrammes im Mai 1929[103]) veröffentlichte diese Kommission im April 1932 eine Reihe

[101]) Reichsgesundheitsblatt 8, 1933, S. 55 (Liste der vom Internationalen Gesundheitsamt in Paris bekanntgegebenen Häfen, die gemäß Art. 28 zur Ausweisausstellung berechtigt sind).

[102]) Bull. mens. d'Hygiène, Publ. 24 (1932), S. 894/5.

[103]) League of Nations, Quarterly Bull. of Health Organisation, I, 2 (1932), S. 210.

interessanter Untersuchungsergebnisse und Richtlinien betreffend Schiffsbegasung mit Blausäure[104]). Es ist mit ein Erfolg dieser verschiedenen internationalen Institutionen, daß im Laufe der letzten 10 Jahre eine erstaunlich hohe Anzahl von Schiffen in Häfen aller Kontinente mit Blausäure entwest worden sind (allein in Deutschland wurden von 1917—1932 etwa 5000 Schiffe mit Blausäure durchgast).

Die gesetzlichen Bestimmungen, welche die Entwesung von Landobjekten, z. B. Mühlen, Kasernen oder Wohnungen betreffen, sind aus naheliegenden Gründen in jedem Land verschieden. Eine grundsätzliche Unterscheidung läßt sich schon nach der Art vornehmen, wie die einzelnen Länder die Frage der Wohnungsdurchgasung mit Blausäure beurteilen. Teildurchgasungen bewohnter Gebäude mit Cyanwasserstoff sind ausdrücklich erlaubt in Schweden[105]), Dänemark[106]), Holland[107]), Italien[108]), Spanien[109]), Österreich[110]), Ungarn[111]), Jugoslavien[112]) und den Vereinigten Staaten[113]); nicht zugelassen sind sie in Deutschland, Frankreich, England, Norwegen und Argentinien. Selbstverständlich ist in fast allen Ländern die Erlaubnis zur Blausäurebegasung auf besonders konzessionierte Firmen oder Personen beschränkt. Freie Anwendung von Cyanwasserstoff durch jedermann ist nur in einem Falle gestattet, nämlich in USA. für die Entwesung von Gewächshäusern, Korn- und Tabakspeichern; bewohnte Gebäude, Arbeitsräume u. dgl. dürfen auch in

---

[104]) League of Nations, Quarterly Bull. of Health Organisation, 1, 2 (1932), S. 213 ff.

[105]) Kgl. Bekanntm. v. 7. X. 1927 u. Bekanntm. d. kgl. Medizinalamtes v. 1. XI. 1927.

[106]) Ministerialverord. v. 14. III. 1929 u. Reglement v. 19. III. 1929 (s. Den civile Medicinallovgivn i Konger. Danmark XI. 4, 1930).

[107]) Gesetz v. 6. V. 1922 (s. Staatsblad v. h. Kon. d. Nederlanden Nr. 272). — Verfüg. v. 4. V. 1924 (s. Nederlandsche Staatscourant, 1924, 110).

[108]) Regio Decreto v. 6. XI. 1926, Nr. 1848 (s. Gazzetta Ufficiale, 8. XI. 1926). — Ausführungsbestimm. v. 9. I. 1927.

[109]) Kgl. Verordnung v. 31. VII. 1922 (Gaceta v. 9. VIII. 1922). — Ausführungsbestimm. v. 15. VIII. 1925 (s. Gaceta v. 15. V. 1925).

[110]) Gewerbeordnung § 15, geändert d. Gesetz v. 20. XII. 1928 (s. Bundesgesetzblatt f. d. Rep. Österreich 1928, 360, S. 2316/17), ergänzt d. Bundesverordnung v. 31. XII. 1928 (Bundesgesetzblatt 1929, 14, S. 150).

[111]) Verordnung Nr. 60 324 d. kgl. ung. Handelsministers v. 28. V. 1926.

[112]) Erlaß d. Min. f. Volksgesundheit v. 6. III. 1925 (s. Službene Novine, Nr. 82 v. 14. IV. 1925). — Regulativ d. Min. f. Volksgesundheit v. 6. V. 1925 (Bull. Mens. d. Min. d. l. Santé Publique, Belgrade 1925, S. 36).

[113]) Keine einheitliche Regelung, einzelne Staaten und Stadtverwaltungen haben besondere Bestimmungen, z. B. Chicago v. 30. I. 1929.

USA. in der Regel nur von staatlich konzessionierten Firmen oder Einzelpersonen mit HCN begast werden**).

Soweit die gesetzlichen Arbeitsvorschriften ausführlich sind, wird regelmäßig die vorherige Anmeldung der Durchgasung bei der zuständigen Hafen- oder Landbehörde verlangt; eine besondere Genehmigung für die angemeldete Arbeit braucht in vielen Ländern,

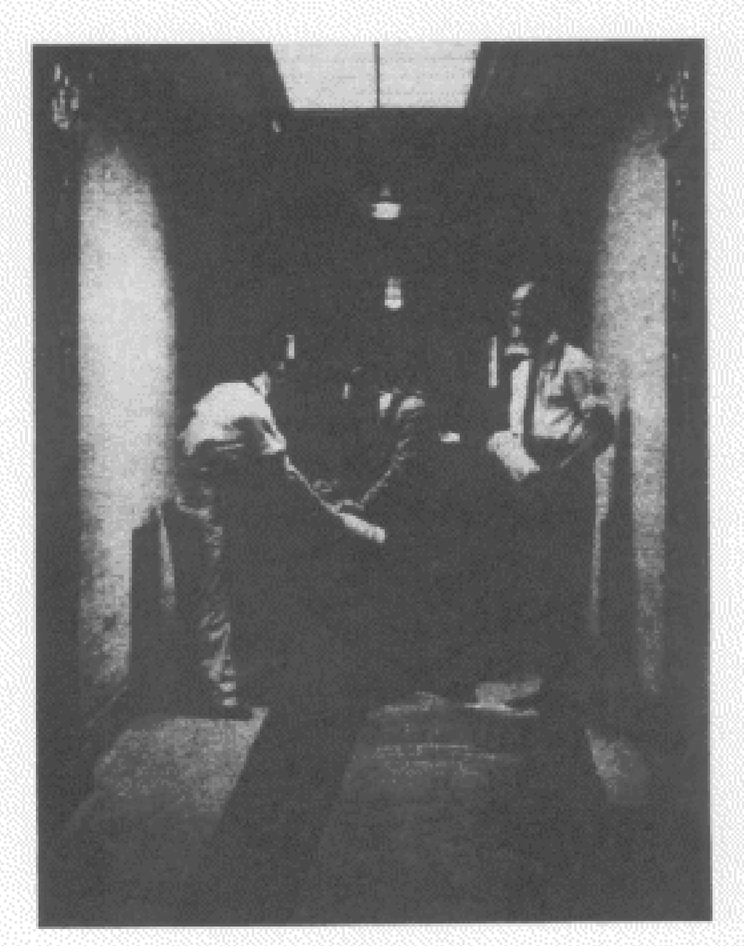


Abb. 4. Wohnungsdurchgasung (Öffnen von Zyklondosen).

wie z. B. Frankreich[114]), Jugoslavien, Holland, Ungarn, Schweden und Spanien nicht mehr abgewartet zu werden; sie ist nur erforderlich

**) Wie wenig einheitlich in USA. die Arbeitsvorschriften für Blausäuredurchgasungen geregelt sind, zeigt eine Veröffentlichung des U.S.-Department of Agriculture (Farmes' Bulletin Nr. 1670, Washington 1932), wo gesagt wird, die Blausäuredurchgasung unter Anwendung des Bottichverfahrens sei „the safest method for the inexperienced householder who wishes to fumigate a few rooms or a small house" und ebenda, „It is preferable for fumigations to be conducted by professional fumigators, but is quite possible for a careful, wellinformed person to use hydrocyanic acid gas with safety and with excellent results, particularly in fumigating only one or a few rooms".

[114]) Décret Ministère du Travail de l'Hygiène v. 26. XI. 1921, Décret Ministère du Travail de l'Hygiène v. 9. VIII. 1929 (s. Journ. officiel d. l. Rep. Française, 1929, S. 9571). — [Décret Ministère Colonies v. 27. XII. 1928 (s. Bull. mens. Off. intern. d'hygiéne publ. (21), 1929, S. 740).]

in Österreich, Italien, Norwegen[115]), Dänemark, USA., Argentinien[116]), sowie in Belgien[117]) für Gebäude. In Deutschland haben die einzelnen Länder unterschiedliche Vorschriften herausgegeben. (Die erste deutsche Reichsverordnung über Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen stammt vom 29. Januar 1919 und deren Ausführungsbestimmungen vom 22. August 1927, 25. März 1931 und 29. November 1932[118]).)

Die Vorschriften erstrecken sich weiterhin oft auch auf die anzuwendende Konzentration; insbesondere sind die Gaskonzentrationen für die Schiffsbegasung sehr genau festgelegt, und zwar meist in zwei verschiedenen Stufen, je nachdem ob nur Ratten oder auch Insekten vernichtet werden sollen. (Für die Entrattung hat das Comité Permanent 1932 folgende Standard-Konzentration vorgeschlagen: 1,5 g HCN/cbm bei 4stündiger Einwirkungszeit und 2,0 g HCN/cbm bei nur 2stündiger Einwirkungszeit[119]). Die meisten Länder schreiben ferner vor, daß an einer HCN-Begasung wenigstens 2 Mann teilnehmen müssen, um die Möglichkeit eines Unglücksfalles zu vermindern; Frankreich verlangt sogar 3 Mann. Auch die Art des zu verwendenden Gasschutzes unterliegt gesetzlichen Bestimmungen; fast ausnahmslos wird für alle Maßnahmen, bei denen Blausäure in gefährlicher Konzentration auftreten kann, die Benutzung von Gasmasken oder „Schnullern" verlangt, nur Argentinien verallgemeinert dies auf den Begriff „anerkannt wirksames Gasschutzmittel", und in Spanien genügte bis vor kurzem ein mit Glukoselösung oder Wasser getränktes Taschentuch, das vor Mund und Nase zu halten ist[120]); auf der anderen Seite haben die spanischen Behörden lange daran festgehalten, solchen Blausäureverfahren den Vorzug zu geben, die die Einführung des Gases in die zu entwesenden Räume von außen ermöglichen[121]). In Schweden[122]) genügte früher die Vorschrift, beim Betreten der zu lüftenden Räume den Atem anzuhalten; neuerdings[123]) ist auch hier Gasmaskenschutz vorgeschrieben. Bezüglich der zu begasenden Gegenstände werden nur geringe Einschränkungen gemacht. Offenstehende bzw.

[115]) Direktiv v. 4. I. 1927.

[116]) Dekret v. 11. XI. 1928.

[117]) Minist. de l'Ind. du Trav. et de la Prévoyance v. 22. III. 1927.

[118]) Reichsgesetzblatt 1919 S. 165, 1927 I S. 297, 1931 I S. 83 u. 1932 I S. 539.

[119]) Bull. Off. Intern. (Paris) 1932 (24), S. 1758.

[120]) Real Decreto v. 31. VII. 1922 (s. Gazetta v. 9. VIII. 1922).

[121]) Königl. Gesetz v. 15. VIII. 1929 (s. Gazetta v. 15. VIII. 1925).

[122]) Königl. Bekanntm. Medizinalamt vom 17. XI. 1919.

[123]) Königl. Bekanntm. Medizinalamt vom 1. XI. 1927.

nicht luftdicht verschlossene Flüssigkeiten und feuchte Lebensmittel müssen in allen Ländern vor der Begasung entfernt werden, weil sie unter Umständen schädliche Mengen Cyanwasserstoff absorbieren können. In USA., Argentinien, Holland und Italien dürfen auch trockene Lebensmittel nicht begast werden. In England erstreckt sich das Verbot außerdem noch auf frisches Brot, Salz und Zucker, und in Italien seltsamerweise auf Kohlen, weil dort Befürchtungen wegen einer Selbstentzündung der Kohlen (durch Absorption von HCN?) und einer durch das Blausäuregas erhöhten Feuersgefahr bestehen. Frische Früchte*) und Trockenobst dürfen ausnahmslos begast werden. Die Behandlung von noch am Baum hängenden Früchten mit Blausäure wird durch kein Verbot berührt.

Zahlreiche Untersuchungen[124]) haben den einwandfreien Beweis dafür erbracht, daß fast alle Lebensmittel unbedenklich mit Cyanwasserstoff begast werden können und die während der Begasung etwa aufgenommenen geringen Giftmengen nach der Lüftung in Kürze wieder verschwinden. Eine Herabsetzung der Bekömmlichkeit oder gar eine Gesundheitsschädigung findet nicht statt. Nur bei Rohkaffee und Tee kann eine Beeinträchtigung des Geschmackes eintreten; Tabak bleibt bei sachgemäßer Behandlung unverändert. Bis jetzt wurden allein in Deutschland insgesamt etwa 1200 Mühlen und Nahrungsmittelfabriken mit Blausäure begast, ohne daß in einem einzigen Falle eine HCN-Vergiftung durch Genuß der exponiert gewesenen Nahrungsmittel erfolgt ist.

Schließlich befassen sich die gesetzlichen Vorschriften noch ausführlich mit allen weiteren Einzelheiten des Durchgasungsvorganges, mit der Art der anzubringenden Warnungstafeln, der Dauer der Einwirkungszeit, der Art und Dauer der Lüftung und insbesondere der Art der Freigabe der begasten Schiffe oder Gebäude nach der Begasung. In vielen Fällen, so auch in Deutschland, wird die Freigabe von dem negativen Ausfall eines empfindlichen Blausäure-Nachweises abhängig gemacht, der noch Gasspuren von 10 bis 15 mg pro Kubikmeter anzeigt (vgl. S. 73). Besonders gewarnt wird in diesem Zusammenhange vor vorzeitigem Schlafen in noch nicht

*) Frisches Kernobst (Äpfel, Birnen) eignet sich übrigens nicht zur Begasung, da es davon leicht unansehnlich und schrumpfig wird.

[124]) P. Buttenberg u. H. Weiß, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußmittel 48 (1921), S. 104—118. — J. Buchwald u. A. Heiduschka, Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 1 (1924), S. 97—99. — F. Wagner, „Kazett" Nr. 4/5, Febr./März 1932. — J. W. Munro u. W. S. Thomson, Rep. on Insect Infestation of Stored Cacao, London 1929. — E. L. Griffin, J. E. Neifert, N. Perrine u. A. B. Duckett, U.S. Department of Agric., Bulletin No. 1149 (1923). — J. Wille, „Gesundheits-Ingenieur" (1920), Nr. 37, S. 437—41.

einwandfrei gelüfteten Räumen, soweit nicht genaue Sperrfristen gegeben sind (in einigen Ländern darf erst 24 oder 48 Stunden nach beendeter Lüftung wieder in durchgasten Räumen geschlafen werden; in USA. ist Kindern überhaupt der Zutritt zu solchen Räumen erst 18 Stunden nach Lüftungsbeginn gestattet).

Während die oben zusammengestellten Richtlinien mutatis mutandis für hygienische Begasungen wie für den Vorratsschutz Geltung haben, sind die für den Pflanzenschutz mit Blausäure aufgestellten Vorschriften seiner besonderen Eigenart wegen weniger streng und umfangreich. Pflanzenschutz mit Blausäure wird auf drei großen Anwendungsgebieten betrieben: Pflanzenquarantäne, Gewächshausdurchgasung und Baumbegasung.

Dem Umfang nach am unbedeutendsten ist die Pflanzenquarantäne; sie erstreckt sich auf die Schutzmaßnahmen einiger Länder gegen Einschleppung gefährlicher oder verdächtiger Schädlinge auf importierten Pflanzen[125]). Dabei wird in den meisten Fällen ausdrücklich eine Behandlung der Pflanzen mit Cyanwasserstoff und Vorweisung eines entsprechenden Attestes verlangt. In den letzten Jahren haben sich verschiedene europäische Länder zu besonderen Quarantänebestimmungen gegen die Einschleppung der San José-Schildlaus veranlaßt gesehen und dabei auf die Blausäurebegasung hingewiesen[126]). Die für die Ausführung einer Quarantänebegasung erlassenen Vorschriften erstrecken sich meist auf die Höhe der Gaskonzentration und einige wenige Vorsichtsmaßregeln, die denen für hygienische Begasungen ähneln. Besonders strenge Quarantänevorschriften haben die Vereinigten Staaten, die sich gegen die Einschleppung von Fruchtschädlingen in das Californische Obstgebiet erfolgreich zu sichern wissen.

Größeren Umfang als die Pflanzenquarantäne hat in den letzten Jahren die Gewächshausdurchgasung mit Blausäure angenommen. Es sind zwar schon früher von verschiedenen Forschern Versuche unternommen worden, das Blausäuregas zur Bekämpfung

---

[125]) z. B. Ägypten, Einfuhrverordnungen zum Pflanzenschutz (s. Deutsch. Handels-Archiv 86 (1932), S. 2581; Industrie u. Handel v. 28. 2. 1933.

[126]) U. S. D. A. Ent. Bull. 1909, 84; Florida State Plant Board, Quar. Bull. 4 (1920), 117. — Verordn. Kgl. Ungar. Ackerbauministerium F. M. 48000/1932, V (s. Budapest-Közlöny, 27. II. 1932). — Österr. Verordn. v. 18. VI. 1932. — Schweizer Bundesratsbeschluß v. 25. X. 1932. — Deutsche 2. Verordnung v. 8. VII. 1932.

von Schädlingen der Gewächshauspflanzen zu verwenden[127]), doch hat erst das Erscheinen des Cyancalciums auf dem Markt der Schädlingsbekämpfungsmittel die technischen Voraussetzungen für die Verwendung von Blausäure in Gärtnereibetrieben geschaffen. Zuerst in Amerika, dann in Deutschland, Holland und Belgien gut eingeführt, hat die Gewächshausdurchgasung in kurzer Zeit auch in anderen Ländern Anklang gefunden. Eine gewisse Behinderung ist natürlich auch hier durch die gesetzlichen Bestimmungen bedingt, die beispielsweise in Deutschland die Anwendung auch des Cyancalciums von einer behördlichen Konzession abhängig machen.

Das größte Anwendungsgebiet der Blausäure für Zwecke des Pflanzenschutzes ist die Baumbegasung. In den wirtschaftlich bedeutungsvollen Orangen-Kulturen von Nord- und Süd-Amerika, Süd-Afrika, Australien und insbesondere den Mittelmeerländern muß der Schildlausbekämpfung große Beachtung geschenkt werden; man darf ohne Übertreibung behaupten, daß diese Parasiten ohne Gegenmaßnahmen die herrlichen Plantagen längst völlig entwertet hätten. Ganz besonders vorbildlich ist der Schutz der Citrus-Plantagen in Californien. Zahlreiche Entomologen, Chemiker und Techniker sind dort mit der Prüfung und Ausübung aller zu Gebote stehenden Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel beschäftigt; und es ist kein Zufall, daß gerade die Universität Berkeley in Californien den heute wohl bedeutendsten Lehrstuhl für Entomologie besitzt[128]).

Angepaßt der Eigenart der Landesverhältnisse, ist diese Universität dezentralisiert; mehrere Tochterstellen sind an Plätze verlegt, wo sie ihrem Aufgabenkreis am nächsten sind: so die Citrus Experiment Station in Riverside und das College of Agriculture in Davis. Daneben sind die im ganzen Lande verteilten Forschungsstellen des Bureau of Entomology of the Federal Department of Agriculture in Washington jeweils zur Lösung einer engumgrenzten Aufgabe bzw. zum Studium einer einzigen Schädlingsart eingesetzt. Wie sehr die Arbeit gerade dieser Institute geschätzt wird, ersieht man daraus, daß z. B. an der Gründung der Station in Whittier, deren Aufgabe nur das Studium der roten Schildlaus (Chrysomphalus aurantii) auf den Orangenbäumen ist, sich die Orangenbauer mit ca. 23 000 Dollar beteiligten*). Die Sta-

[127]) Vgl. M. Hollrung, „Die Mittel zur Bekämpfung d. Pflanzenkrankh., Berlin 1923, S. 137 ff.

[128]) Diese und folgende Ausführungen sind entnommen aus: G. Peters, „Die Organisation der Schildlausbekämpfung". Anz. für Schädlingskunde, VIII (1932), S. 113—119 (m. 11 Abb.)

*) Das noch größere Institut in Riverside hat erst kürzlich unter Aufwendung von 150 000 Dollar neue bauliche und apparative Erweiterungen erfahren (H. J. Quayle, Journ. of Ec. Ent. (26) 1933, S. 288).

tion beschäftigt 6 Entomologen, einen Chemiker und eine wechselnde Anzahl von Assistenten.

Daneben befaßt sich das Bureau of Plant Quarantine and Pest Control mit der Frage der Schildlausbekämpfung und der damit in Beziehung stehenden Pflanzenquarantäne bei ein- und auszuführenden Objekten. Ferner kontrollieren mehr als 400 County Commissioners die Maßnahmen der Landwirtschaft gegen die Parasiten und die hierbei ermittelten Erfolge oder Fehlschläge.

Sie entscheiden insbesondere, ob der Zustand der einzelnen Kulturen Gegenmaßnahmen erfordert oder nicht. Ist einer entsprechenden Anweisung des County Commissioners nicht innerhalb bestimmter Frist Folge geleistet, so erfolgt zwangsweise Behandlung des betreffenden Besitztums zu Lasten des Besitzers. Solcher Zwangsmaßnahmen bedarf es jedoch im allgemeinen nicht.

Im Unterschied zu den bisher angeführten Behörden sind zwei andere Gruppen aus privatwirtschaftlichen Gründen an der Schildlausbekämpfung interessiert. Auf der einen Seite steht hier der große Verband „The California Fruit Growers Exchange", dem die überwiegende Mehrheit aller Citruspflanzer angehört. Sein Ziel, die Rationalisierung von Produktion und Verkauf, verlangt ebenfalls die Beschäftigung einer ansehnlichen Zahl von Entomologen, denen hier in besonderem Maße alle Voraussetzungen zu positiver Arbeit gegeben sind und deren Ratschlägen und Vorschriften alle Verbandsmitglieder zu folgen haben. Auf der anderen Seite steht die in Californien bodenständige Industrie der Schädlingsbekämpfungsmittel, die, ob sie nun flüssige Blausäure oder Cyannatrium vertreibt, mit wissenschaftlichen Unterlagen und gründlicher Kenntnis der Praxis ihrer jeweiligen Konkurrenz den Rang abzulaufen versuchen muß.

Spanien hat sich seine Lehrmeister für die Schildlausbekämpfung aus Californien geholt; amerikanische Entomologen haben vor fast zwei Jahrzehnten den Grund für die Art der Baumbegasung mit Blausäure gelegt, wie sie heute zum Teil mit modernsten Mitteln (Cyancalcium) in den Orangenplantagen um Valencia und Murcia in großem Maßstabe ausgeübt wird. Auf dem wissenschaftlich gut vorbereiteten Boden hat sich ein regelrechter Handwerkerstand entwickelt: Tausende von „Fumigadores" (Begaser) führen heute den Kampf gegen die Schildläuse dort mit, an kalifornischen Verhältnissen gemessen, allerdings primitiven Voraussetzungen und oft nur oberflächlicher Sachkenntnis. Aber ein jahrzehntealter Erfahrungsschatz und persönliche Zuverlässigkeit und Vorsicht sind der Grund

ihrer Erfolge. Der Staat begnügt sich mit allgemeiner Überwachung und der Unterhaltung einiger weniger Forschungsstellen. Tradition und Erkenntnis der gegebenen Notwendigkeiten auf seiten der Orangenbauern — hier wirklich nur als Bauern aufzufassen — wie auch der Fumigadores hält alles in guter Ordnung. Nirgends ist so sehr wie in Spanien in allen beteiligten Schichten die Überzeugung verankert, daß die Schildlausbekämpfung ein unvermeidbares Zubehör zur Zitruskultur darstellt und Jahr für Jahr wiederholt werden muß.

Anders liegen die Dinge in Italien. Hier ist die Erkenntnis von der Notwendigkeit und den Vorzügen einer regelmäßigen Schädlingsbekämpfung unter den Zitronen- und Orangenbauern noch nicht allzu sehr verbreitet. Dagegen hat der Staat angesichts der Invasion der „biancarossa" (Chrysomphalus dictyospermi), die die Citruskulturen in Sizilien und Calabrien aufs ernsteste gefährdete, sich veranlaßt gesehen, unter Aufziehen einer umfangreichen Organisation die Schildlausbekämpfung in diesen Gebieten obligatorisch zu machen. Laut Kgl. Dekret wurden im Jahre 1928 die orangenanbauenden Bezirke in drei Unterbezirke gegliedert, deren je einer jährlich der zwangsweisen Begasung mit Blausäure unterliegt, so daß jeder befallene Garten einmal in drei Jahren der Zwangsreinigung durch staatliche „squadres" unterzogen werden kann. Die Oberleitung hierfür liegt bei einem eigens dazu gegründeten, in Catania sitzenden Kommissariat, dessen Beamte unwiderruflich feststellen, ob ein in der „obligatorischen Zone" liegender Garten von Schildläusen befallen ist oder nicht.

Auf diese Weise wurden im Laufe der ersten Dreijahresperiode mehr als 5 Millionen Bäume begast, wofür 4—5000 Zelte mit einem Gesamtwert von nahezu 750 000 RM. beschafft und erhebliche Mengen Cyannatrium und Cyancalcium verbraucht worden sind. In jeder Begasungssaison wurden mehr als 2000 Arbeiter gegen die Schildläuse aufgeboten. Wenn auch die Gartenbesitzer selber pro behandelten Baum durchschnittlich 40—50 Pfennig zu zahlen und so den größten Teil der Unkosten zu tragen haben, so ist doch die Initiative der italienischen Regierung und deren Bereitwilligkeit zur Übernahme der mit der umfangreichen Organisation verbundenen Sonderkosten anzuerkennen. Die ergriffenen Maßnahmen haben bereits zur Eindämmung der Schildlausplage geführt und sind eine wesentliche Ursache der sauberen Ernte der letzten Jahre.

Ägypten besitzt ebenfalls eine erstaunlich durchentwickelte Organisation. Der Citrusbestand Ägyptens ist zwar noch unbedeutend, der Stand seiner Schädlingsbekämpfung dagegen vorbildlich. Während in Sizilien jährlich etwa 1—1½ Millionen Bäume bei einem Gesamtbestande von etwa 9 Millionen behandelt werden, begast die

ägyptische Organisation von den insgesamt nur vorhandenen 3 bis 4 Millionen Bäumen jährlich fast 50%, erreicht also dieselbe Baumzahl, wie das für den Citrusanbau unvergleichlich wichtigere Sizilien. Der Umfang der hierfür aufgezogenen Organisation ist daher ähnlich groß. Während der sieben Monate von September bis März sind über 100 „Brigaden" in Stärke von je 10—12 Mann und mit je 40 bis 50 Zelten ausgerüstet in den Orangenhainen des Nildeltas tätig. Eine

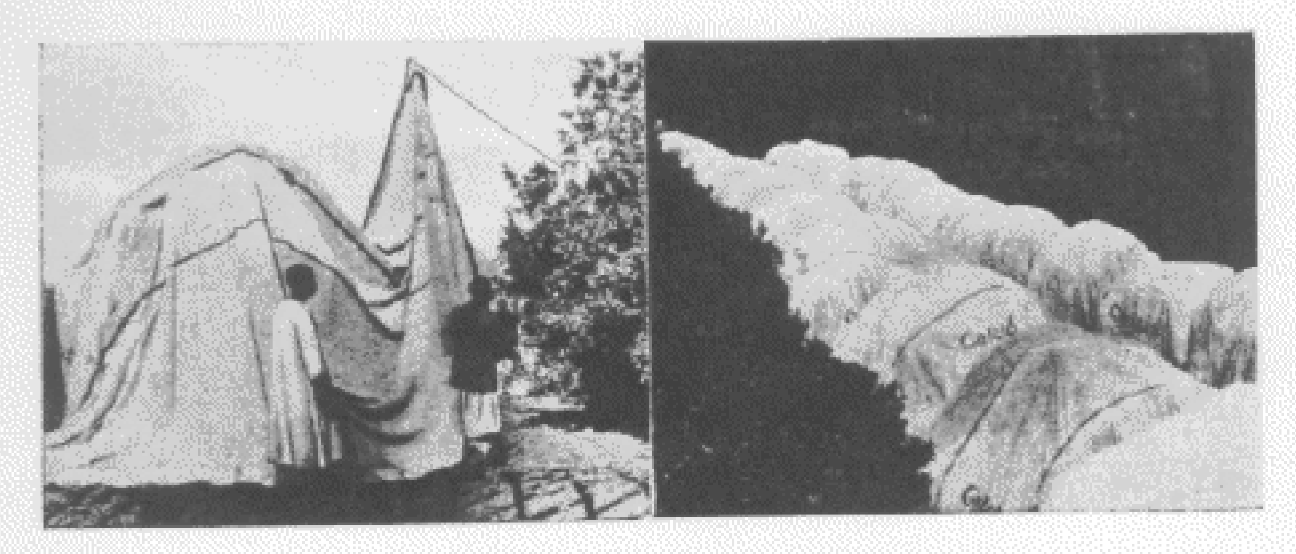


Abb. 5. Baumbegasung mit Blausäure in Ägypten.

große Anzahl Inspektoren überwacht die sorgfältige Ausführung der von der Regierung ausgegebenen Arbeitsinstruktionen, und entomologisch vorgebildete Beamte der Plant Protection Section in Kairo kontrollieren den Erfolg der Begasungen.

In Palästina, wo der Orangenkultur eine ganz besondere Bedeutung zukommt, hat man erst vor wenigen Jahren ernsthaft die Notwendigkeit einer staatlich überwachten Begasungsorganisation erkannt. Bisher hat sich die Regierung auf die Begasung von 100- bis 150000 Bäumen jährlich beschränkt, für 1933 aber ein recht umfangreiches Begasungsprogramm vorgesehen. Zum Schutz gegen die Invasion von Chrysomphalus aonidum sollen nach offizieller Bekanntmachung[129]) ungefähr 90000 besonders gefährdete Bäume vernichtet und 250000 Bäume zwangsweise mit Blausäure begast werden. Es ist ferner schon jetzt ins Auge gefaßt, dieses Begasungsprogramm von Jahr zu Jahr zu erweitern.

Am schlimmsten leidet, wie schon erwähnt, Syrien unter der Schildlausplage. Die Ernte seiner rund 2 Millionen Orangen- und

[129]) „HADAR" (form. Palestine Citrograph), Tel-Aviv (Jaffa), 5 (1932), S. 303.

Mandarinenbäume ist infolge der zunehmenden Infektion in den letzten Jahren immer minderwertiger geworden, so daß der Export schließlich auf die Hälfte zurückging. Erst als sich die Verhältnisse katastrophal gestalteten, wurde die Regierung auf die Notlage der Orangenbauern aufmerksam und stellte im April 1931 in einem Dekret fest, daß eine energische Schädlingsbekämpfung unverzüglich aufzunehmen sei, wofür gleichzeitig in 12 Paragraphen Richtlinien gegeben wurden. Seit kurzem versucht die Regierung unter Einschränkung ursprünglich utopistischer Forderungen („restlose Vernichtung der Schildläuse in 150 Tagen") die Gartenbesitzer durch Ausschreibung von Prämien und Exporterleichterungen für die Begasung zu gewinnen.

Damit ist die Reihe der Länder, in denen die Regierungen auf die Art der Schildlausbekämpfung Einfluß nehmen bzw. sie selber ausführen, erschöpft. In den zahlreichen anderen Citrusgebieten der Welt stellen dafür die private Initiative der Begasungsunternehmer und die wachsende Einsicht der durch den Schildlausbefall geschädigten Plantagenbesitzer ein gewisses Maß der Schädlingsbekämpfung sicher. Dies ist vor allem in Australien und Südafrika der Fall, wo allerdings auch staatliche Organe das Schildlausproblem bearbeiten. Dasselbe gilt für die nicht unwichtigen Gebiete Nordafrikas von Tripolis bis Marokko. Auch im Fernen Osten, in Japan und China, ist die Baumbegasung mit Blausäure gegen die Schildläuse bekannt, und in Japan werden jährlich schon mehrere hunderttausend Bäume begast. Ähnliches gilt für verschiedene Staaten Südamerikas, von denen insbesondere jetzt Brasilien eine beachtliche Orangenausfuhr zu entwickeln beginnt.

Über den Umfang, den die Begasung der Citrusbäume in einigen Ländern erreicht hat, mögen noch folgende Zahlen kurz Aufklärung geben: Allein in Kalifornien werden jährlich 7 bis 8 Millionen Bäume, meist unter Anwendung der flüssigen Blausäure, begast; in Spanien, wo die Cyannatriummethode vorherrscht, sind in Jahren mit günstigem Begasungswetter ebenfalls 8 bis 10 Millionen Bäume begast worden. Rechnet man die Begasungsziffern aus der ganzen Welt zusammen, so kommt man zu einer Gesamtbegasungszahl von etwa 25 Millionen Bäumen pro Jahr.

Der Vollständigkeit wegen, wenn auch nicht eigentlich in diesen Rahmen gehörig, sei noch auf die Verwendung von Blausäurepräparaten (insbesondere Calciumcyanid) für Frühtreibzwecke hingewiesen. Bei vielen Nutz- und Zierpflanzen (Flieder, Maiglöckchen,

Prunus, Citrus u. ä.) läßt sich während der Zeit ihrer Voll- oder Nachruhe mit verhältnismäßig hohen HCN-Konzentrationen ein derartiger Reizeffekt erzielen, daß Treiben und Blühen um 2—4 Wochen verfrüht eintritt, ohne daß die Pflanzen Schädigungen erleiden.

IV. Die Verfahren der Blausäurebegasung.

Wohl am frühesten haben die Insektensammler sich der animaliciden Wirkung der Blausäure zum Schutze ihrer Sammlungen gegen Schadinsekten bedient und damit Schädlingsbekämpfung betrieben (zuerst festgehalten von Bell, 1877[130]). Später entwickelte sich in Kalifornien nach den grundlegenden Versuchen von Coquillet und Morse (1886/87) die Praxis der „Pot-Method" (Blausäureentwicklung aus Cyannatrium und Schwefelsäure) zur Bekämpfung der Schildläuse an Orangenbäumen[39]).

An diesem Verfahren wurde bis zum Jahre 1912 unverändert festgehalten; nach vorübergehender Einführung von Cyanofumern (s. u.) beherrscht seit 1917

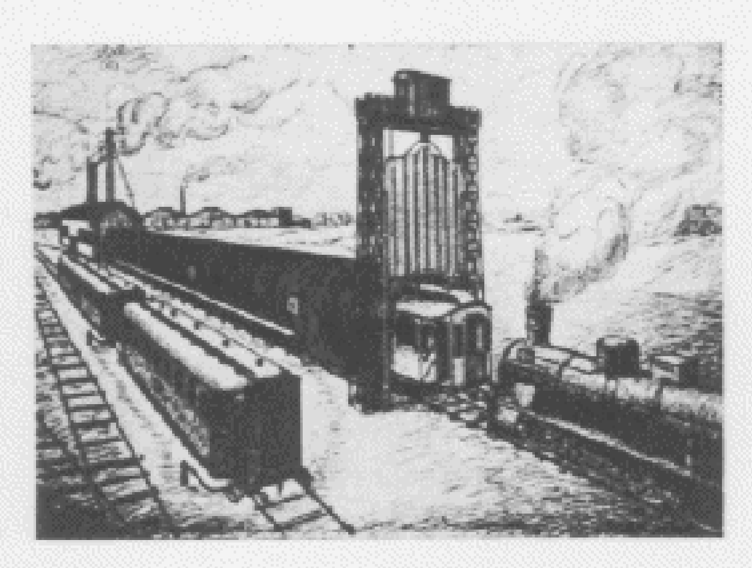


Abb. 6. Eisenbahntunnel für Blausäuredurchgasung.

in Kalifornien die flüssige Blausäure dieses Gebiet der Baumbegasung. In Sizilien, Spanien, Ägypten usw. ist dagegen die Potmethode auch heute noch das Standardverfahren der Schildlausbekämpfung.

Abgesehen von Versuchsbegasungen, die Johnson 1898 erstmalig gegen Mehlmotten ausführte*), von Schiffsdurchgasungen in USA. (seit 1910) und von Eisenbahnent-

[130]) F. Zacher, Die Vorrats-, Speicher- und Materialschädlinge, Berlin 1927, S. 341.

*) W. G. Johnson, USA. D. A. Circ. 37 (Fumigation Methods).

wesungen in Südafrika*) blieb vor dem Kriege die Verwendung von Blausäure praktisch auf das Gebiet der Baumbegasung (Californien und Spanien) beschränkt. Zwar hatten in Deutschland Reh[131]) bereits 1900 und Moritz[132]) 1903 auf die Möglichkeit der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure hingewiesen und Scherpe[133]) 1907 einen Bericht veröffentlicht, in dem die Anwendung von HCN zur Vernichtung von Feld- und Garten-Schädlingen durch Überdecken von Beeten mit Zelttuch beschrieben wurde; doch blieben alle diese Hinweise ohne praktisches Ergebnis. Auf Veranlassung eines 1915 erschienenen Artikels von Escherich[134]) trat erstmalig die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt dem Problem der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure näher. In den Jahren 1916/17 wurden nach Vorarbeiten von Heymons (Zool. Inst. Landw. Hochschule, Berlin) und Heymann (Hyg. Inst. d. Universität, Berlin) sowie Ploetz und Rasch (Versuchsanst. f. Getreideverarbeitung, Berlin) unter Mitwirkung von Chemikern und Biologen der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (Gassner, Andres, Teichmann, A. Müller) die ersten praktischen Versuche in dieser Richtung unternommen. Sie erstreckten sich auf die Entwesung (insbesondere Entlausung) von Lazaretten, Lazarettwagen und Kasernen[135]). Im Juni 1917 fand die erste Mühlendurchgasung in Meisdorf und im Juli 1917 die erste Schiffsdurchgasung mit Blausäure auf dem Hilfskreuzer „Bosnia“ in Hamburg nach dem Bottichverfahren statt**).

Dieses Verfahren fand bald weitere Verbreitung zur Entwesung von Mühlen und Kasernen und insbesondere von Schiffen, so daß bereits bis zum September 1918 159 Schiffe aller Größen damit durchgast wurden[136]). Bis zum Jahre 1925 wurden mit dem Bottichverfahren

---

*) Auch die erste bekannt gewordene Mühlendurchgasung fand 1910 in Südafrika statt.

[131]) L. Reh, Biolog. Zentralblatt 20 (1900), S. 741.

[132]) J. Moritz, Arb. d. Biol. Abt. f. Land- u. Forstwirtsch. d. Reichsgesundheitsamtes 3 (1903), S. 138—147.

[133]) R. Scherpe, Arb. d. K. B. Stat. f. Forst- und Landw. (1907), S. 351/53.

[134]) K. Escherich, Frankfurter Zeitung v. 8. März 1915.

[135]) Vgl. A. Hase, Verh. d. Dtsch. Ges. f. angew. Entomologie, Berlin 1919, S. 104 (Lit.).

**) Die erste in Deutschland erfolgte Behandlung einer Mühle mit Blausäure nach dem Generatorverfahren fand kurze Zeit vorher (April 1917) in Heidingsfeld statt (vgl. Anm. auf S. 48).

[136]) Mitt. des Sanitätsamtes d. Mar.-Stat. d. Nordsee 13 (1918), S. 411.

in Deutschland allein etwa 27 Millionen Kubikmeter mit Blausäure begast (613 Mühlen mit 6,5 Millionen Kubikmetern, 112 Schiffe mit 7,5 Millionen Kubikmetern, zahlreiche Kasernen und verschiedene andere Objekte mit zusammen 13,5 Millionen Kubikmetern). Von Deutschland aus fand das Verfahren Eingang in fast alle Länder Europas.

Seit dem Jahre 1922 trat das Bottichverfahren in zunehmendem Maße hinter dem Zyklonverfahren (vgl. S. 58) zurück; letzteres gab durch die Einfachheit und Sicherheit seiner Anwendung der Blausäuregasung neuen Impuls. In Deutschland konnte die Schädlingsbekämpfung mit Blausäure so stark gefördert werden, daß dort bis zum Jahre 1932 einschließlich schon mehr als 100 Millionen Kubikmeter Gebäudeinhalt mit Blausäure begast worden sind (davon entfallen allein 16 Millionen Kubikmeter auf 1300 Mühlen).

Von der Bedeutung der Blausäure für die Baumbegasung ist schon gesprochen worden. Auch auf diesem Gebiet macht sich bereits der fördernde Einfluß moderner Begasungsverfahren, in diesem Falle der Cyancalciummethoden („Calcid"), fühlbar (die verschiedenen Methoden selber werden weiter unten ausführlich zu behandeln sein.)

Vorbedingung für jede Blausäureanwendung ist die Vornahme der Entwesung in geschlossenen Räumen. Eine Freilandbehandlung kommt nicht in Frage, weil das Cyanwasserstoffgas zu leicht und zu flüchtig ist, um selbst unter Beifügung beschwerender Zumischungen lange genug am Boden gehalten werden zu können. (Dies berührt natürlich nicht die Möglichkeit, Blausäurepräparate zum Zwecke der Bodendesinfektion in die Erde mit einzugraben bzw. unterzupflügen). Entsprechend dem niedrigen Molekulargewicht (HCN = 27) hat der gasförmige Cyanwasserstoff ein Litergewicht von 1,2096 (bei 0° C und 760 mm Druck) bzw. eine Dichte von 0,969, bezogen auf Luft. Die Blausäure ist also nur wenig leichter als Luft.

Bei der Begasung geschlossener Räume spielt deren Abdichtbarkeit eine besondere Rolle; in vielen Fällen genügt zwar eine verhältnismäßig geringe und kurz andauernde Gaskonzentration (so bei der Schildlausbekämpfung an Orangenbäumen, wo man mit Zelten als Raumabschluß auskommt), meist ist aber die Erhaltung einer hohen Konzentration während 10—20 Stunden*) Vorbedingung für den Erfolg, so bei Mühlenbegasungen gegen die Mehlmotte, ferner bei der

*) Nur bei Schiffsdurchgasungen sind kürzere Zeiten (2—6 Stunden) üblich.

Ungezieferbekämpfung in Wohngebäuden u. ä. In diesen Fällen müssen die zu behandelnden Objekte sorgfältig abgedichtet werden; soweit Fenster, Türen, Luken usw. nicht bereits dicht schließen, wird jeder Spalt, jedes Schlüsselloch mit Dichtungsmaterial (Papier oder Spezialdichtungsstreifen) verklebt. Das hindert allerdings nicht, daß



Abb. 7. Kasernendurchgasung — Abdichtung der Eingangstür von außen.

während der mehrstündigen Einwirkungszeit die Gaskonzentration merklich nachläßt, und es ist Sache der theoretischen Berechnung und praktischen Erfahrung, dies bei der Wahl der Dosierung in Betracht zu ziehen. Die Erfahrungen der Begasungstechniker haben zu einer Dosierungspraxis geführt, die in den meisten Ländern ziemlich übereinstimmt. Landgebäude werden in der Regel mit 10 g Blausäure pro Kubikmeter, in wärmeren Gegenden mit 7—8 g pro Kubikmeter begast, während für die Schiffsentwesung 2—3 g pro Kubikmeter genügen, solange nur Ratten und Mäuse vernichtet werden sollen.

Wir haben sechs verschiedene Gruppen von Blausäure-Begasungsverfahren für Schädlingsbekämpfung zu unterscheiden:

1. Blausäureentwicklung am Verwendungsort aus Alkalicyaniden mittels Mineralsäuren.
2. Versprühung von zum Verwendungsort gebrachter flüssiger Blausäure.

3. Versprühung flüssiger Blausäurederivate.
4. Verdampfung von in porösen Trägermaterialien aufgesaugter Blausäure.
5. Blausäureentwicklung aus Erdalkalicyaniden durch Zersetzung mittels Luftfeuchtigkeit.
6. Blausäureentwicklung aus organischen Stickstoffverbindungen.

1. Blausäureentwicklung aus Alkalicyaniden.

a) Bottich-Verfahren („Pot Method").

Für jeden Blausäure-Experimentator wird es zunächst das Gegebenste sein, sich die benötigten Mengen Cyanwasserstoff aus Cyannatrium oder Cyankalium und Schwefelsäure herzustellen. Schon bei den ersten Versuchen zur Schädlingsbekämpfung mit Blausäure verlegte man sich daher auf dieses Verfahren (vgl. S. 42).

Die Technik der „Bottichverfahren" genannten Methode ist einfach. Man benötigt nur Cyannatrium, Wasser, Schwefelsäure und —



Abb. 8. Baumbegasung — Geräte für die Potmethode.

je nach der Art des zu begasenden Objektes — größere oder kleinere Entwicklungsgefäße. Für Mühlenbegasung, Schiffsbegasung u. ä. benutzt man Holzbottiche, für die Baumbegasung kleinere Steinzeugtöpfe (Abb. 8). Die Schwefelsäure wird vor Einbringen des Cyanids in bestimmtem Verhältnis mit Wasser verdünnt, womit gleichzeitig die für eine rasche Gasentwicklung erforderliche Erwärmung der Lösung erreicht wird. Sofort nach Eintragung des Cyanids werden unter Aufbrausen große Mengen Blausäure frei; bei der Schiffsbegasung pflegt man daher manchmal aus Sicherheitsgründen das Cyannatrium in die in den Laderäumen stehenden Bottiche in Form von kleinen Päckchen an Bindfäden durch die Luken herabzulassen.

So einfach es scheint, aus einer abgewogenen Menge Cyannatrium mit Säure eine bestimmte Menge Cyanwasserstoff zu entwickeln, so hat doch auch diese Methode ihre eigenen Probleme. Das Blausäuregas hat große Neigung, sich in Wasser zu lösen; in Abhängigkeit von Temperatur und Menge der Entwicklungslösung können in dieser also merkliche CN-Mengen festgehalten werden. Die Blausäure neigt ferner bei Temperaturen oberhalb 80° zu Zersetzung; je heißer also das Schwefelsäure-Wassergemisch ist, in das die Cyannatriumlösung oder das feste Cyansalz eingebracht werden, um so geringer ist die Ausbeute. In konzentrierten Schwefelsäurelösungen verläuft die NaCN-Umsetzung unter starker Wärmeentwicklung und Zersetzung der Blausäure*). Je nach Form und Struktur des Cyanides, ob geschmolzen oder gepreßt, ob grobkristallin oder feinkristallin, erfolgt die Umsetzung rascher oder langsamer, was ebenfalls die Ausbeute an freiwerdendem Gas beeinflußt.

Bei der Begasung von Gebäuden spielen nun solche Unregelmäßigkeiten meist keine große Rolle. Bei der Begasung von Pflanzen, insbesondere Bäumen, wo nur verhältnismäßig geringe Schwankungen der Begasungskonzentration zulässig sind, sind sie jedoch sehr zu beachten, weil sonst entweder die Pflanze geschädigt oder der Begasungserfolg in Frage gestellt wird.

Auch die Verunreinigungen der Cyansalze spielen im allgemeinen nur eine Rolle bei der Pflanzenbegasung; der geringe Gehalt an Chloriden z. B. im Schlempecyannatrium macht dieses für die Baumbegasung ungeeignet. Daher pflegt man hierfür nur hochprozentige Cyansalze zu verwenden und dabei genau auf die wichtigen Schwefelsäure-Wasser-Relationen zu achten. Die Schwefelsäure muß frei von nitrosen Gasen sein; andere Mineralsäuren kommen praktisch nicht in Frage, denn die Schwefelsäure hat den großen Vorzug, daß die bei ihrer Verdünnung entstehende Erwärmung die Gasentwicklung und Ausbeute wesentlich beeinflußt. Salzsäure ist zwar billiger, führt aber zu einer Verminderung der Ausbeute um 15—20%. Als Schwefelsäureersatz wird neuerdings öfters Natriumbisulfat emp-

*) Auch W. Moore (Journ. econ. entomol. 1932 (25) 3, 729/30) zeigt, daß nur richtig verdünnte Schwefelsäure gute HCN-Ausbeuten ermöglicht. Ist weniger Wasser vorhanden, so entsteht ein Gemisch von HCN und CO, bei Anwendung reiner konzentrierter Schwefelsäure entsteht fast reines CO; wenn außerdem die Temperatur während der Reaktion steigt, erhält man CO, CO_2 und SO_2 und bei hohen Temperaturen ein reines Gemisch von CO_2 und SO_2 ohne Anteile von HCN.

fohlen, das auch schon Sieverts und Hermsdorf[137]) vor längerer Zeit vorschlugen (1 kg NaCN wird in eine 50%ige heiße Lösung von Natriumbisulfat eingetragen). Auch wasserfreies Aluminiumsulfat u. a. ist vorgeschlagen worden (D.R.P. 358 124 (1917), s. auch 385 556 (1921) und Span. P. 129 387 (1933)).

Wegen der Empfindlichkeit der Pflanzen werden die Begasungen nach der Potmethode nachts vorgenommen, da die warmen Gase in der Tageshitze Schädigungen hervorrufen, die in ihrem Ausmaß auch von der Intensität der Assimilation abhängig sind.

Die Potmethode ist zweifellos das billigste Verfahren der Blausäurebegasung, wenn man nur die dazu erforderlichen Materialien, Cyannatrium, Wasser und Schwefelsäure berücksichtigt und die mit ihrer Technik zusammenhängenden Nachteile in Kauf nimmt. Sie hat aus diesem Grunde und auch wegen ihrer primitiven Technik verbreitete Anwendung gefunden.

Eine besondere Abart der Potmethode stellt das gelegentlich benutzte Verfahren dar, Cyannatriumlösung aus geeigneten Tonbehältern in die Schwefelsäurelösung laufen zu lassen.

b) Blausäure-Generatoren (Cyanofumer).

Man hat die mit dem Bottichverfahren verbundenen Nachteile verschiedentlich zu beseitigen versucht, und zwar meist durch Konstruktion von Apparaten, die gestatten, aus größeren Vorratsmengen abgemessene Mengen Schwefelsäure und Cyannatriumlösung in einen Reaktionsraum zusammenzubringen und dort gewünschte Blausäuremengen zu entwickeln. Mit solchen Apparaten kann man z. B. in Orangenplantagen von Baum zu Baum fahren (Abb. 9) und verhältnismäßig rasch die erforderlichen Gasmengen dosieren. Für Gebäudedurchgasung*) haben sich derartige Apparate nur in Spanien und in einigen Ländern Südamerikas eingeführt (Abb. 10), wo ihnen besonders der Vorzug nachgerühmt wird, daß man das Gas außerhalb der zu entwesenden Räume entwickeln und durch eine Schlauchleitung

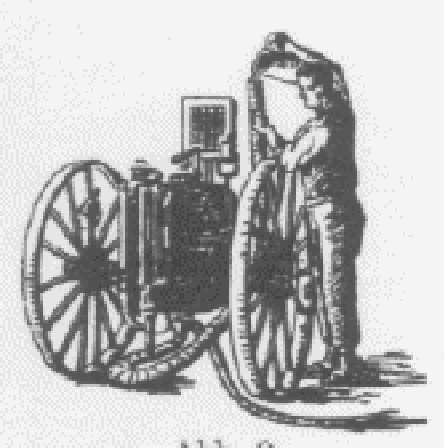


Abb. 9.
Generator für Baumbegasung (Cyanofumer).

[137]) A. Sieverts u. A. Hermsdorf, Ztschr. angew. Chem. 34 (1921), I, S. 3—5. — S. a. E. P. 395 761 (1933).

*) Betr. Raumdurchgasung mit dem Generator, s. a. Abbildungen bei W. Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Leipzig (1927), S. 363.

einführen kann; die arbeitenden Personen bleiben dann außerhalb der gefährlichen Gassphäre*).

Abb. 10b zeigt einen derartigen Apparat im Querschnitt. Der untere Teil I dient zur Aufnahme einer bestimmten Schwefelsäuremenge (z. B. 5 l 66°ige H_2SO_4 und 3 l Wasser) und gleichzeitig als Gasentwicklungsraum. Der obere Teil des Apparates ist durch einen

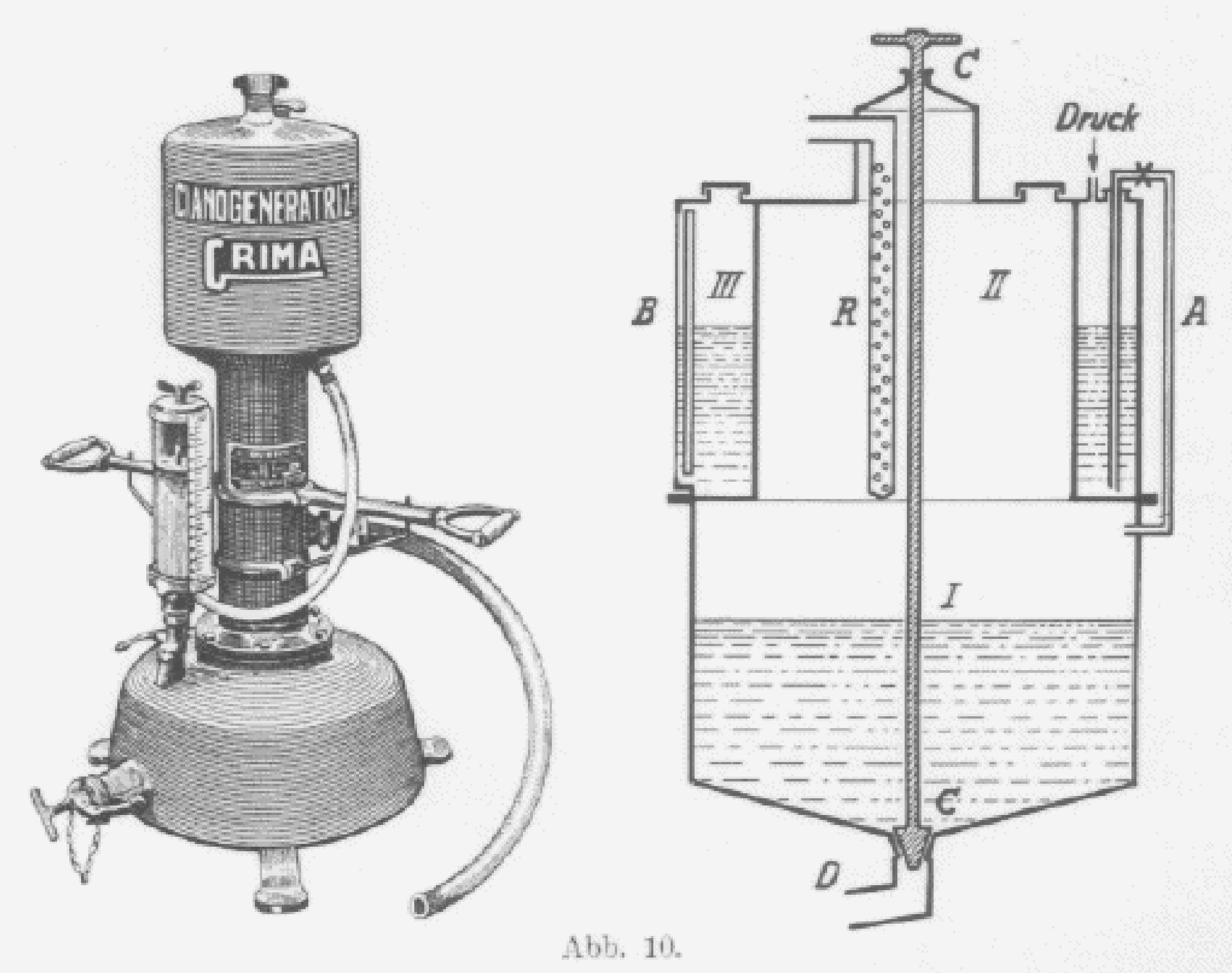


Abb. 10.

a) Blausäuregenerator für Raumdurchgasung. b) Skizze eines anderen Modells — Querschnitt.

Zwischenmantel unterteilt in einen Gasraum II und ein ringförmiges Gefäß III, das die NaCN-Lauge (etwa 10 l einer 30%igen Lösung) enthält; die in I entwickelten Blausäuregase entweichen durch R und die anschließende Leitung. Die jeweils umzusetzende Cyannatriumlauge (gelegentlich mit dem Decknamen „Prussigeno" bezeichnet) wird durch A abgelassen und ihr Stand bei B abgelesen. Das Ventil C dient zur Öffnung eines Stutzens D am Boden des Apparates zum Ab-

*) In Deutschland sind derartige Generatoren nur versuchsweise zur Anwendung gekommen, erstmalig in Heidingsfeld 1917 (vgl. H. W. Frickhinger, Ztschr. angew. Entomologie, 4 (1918), 129—140 (Abb.).

lassen der Rückstände. Dieser einfache Apparatetyp hat die verschiedensten Modifikationen erfahren, ohne daß aber das hier geschilderte Prinzip geändert worden wäre.

Derartige Blausäuregeneratoren vereinfachen das Arbeiten mit Cyannatrium bzw. Blausäure nur bedingt; sie bringen neben den Erleichterungen auch neue Nachteile mit sich. Die in den Gefäßen sich ansammelnde Rückstandsflüssigkeit hält große Blausäuremengen fest, wodurch ihre Beseitigung nicht ungefährlich wird. Vor allem aber konnte noch keine Konstruktion gefunden werden, die eine einigermaßen zuverlässige Dosierung ermöglicht; es ist insbesondere immer von der Menge der bereits im Reaktionsgefäß vorhandenen Flüssigkeit und deren Temperatur abhängig, ob die aus dem Cyannatrium frei werdende Blausäure in nur geringem oder erheblichem Maße in der Reaktionsflüssigkeit festgehalten wird, ob also wirklich die gewünschte Gasmenge aus dem Apparat austritt oder nicht. Je kleiner die erforderlichen Gasentnahmen bei bereits größeren Rückstandsmengen sind, um so größer werden die Fehler.

Diese Arbeitsweise hat daher bis heute nur wenig Bedeutung gewonnen, obwohl seit 1912, wo erstmalig in Kalifornien Cyangeneratoren dieser Art in Gebrauch kamen, immer wieder neue Generatormodelle entwickelt worden sind. In der Baumbegasung werden sich die „Cyanofumer" schwerlich jemals durchsetzen, weil sie nur in ganz großen und breit angelegten Gärten wirtschaftlich arbeiten können (z. Zt. sind sie nur noch in Südafrika in größerer Zahl anzutreffen, wo die genannten Voraussetzungen mehr als anderswo zutreffen; aber auch hier verlieren sie mehr und mehr an Boden). Für die Gebäudebegasung finden sie nur ganz beschränkte Anwendung, da sie für die Entwicklung größerer Mengen Blausäure ganz unbrauchbar und ihnen andere Blausäureverfahren auf diesem Gebiete überlegen sind.

Konstanten der Alkalicyanide	Natriumcyanid	Kaliumcyanid
Molekulargewicht	49,01	65,11
Schmelzpunkt	562,3°	623,5°
Spez. Gewicht	1,33	1,56

Kristalle regulär, wasserlöslich und farblos.

2. Verfahren mit flüssiger Blausäure.

Die Mängel der Potmethode und die Aussichtslosigkeit der Versuche, sie durch Generatorkonstruktionen zu mechanisieren, führten

in Kalifornien 1917 zu einem kühnen Experiment: der Einführung hochgrädiger flüssiger Blausäure in die Praxis der Baumbegasung. Wenn man von der Gefährlichkeit absieht, hat die Anwendung flüssiger Blausäure vor der Verwendung von Cyannatrium und Schwefelsäure besondere Vorzüge. Es gibt zweifellos keine elegantere Methode zur Verdampfung von Cyanwasserstoff und keine genauere und einfachere Dosierungsmöglichkeit als die Zerstäubung einer abgemessenen Menge flüssiger Blausäure. Die flüssige Blausäure eroberte sich daher in kürzester Frist praktisch das ganze kalifornische und einen Teil des spanischen Baumbegasungsgebietes.



Abb. 11.
Baumbegasung — Pumpe für flüssige Blausäure.

Für die Zwecke der Baumbegasung sind besondere Blausäure-Pumpen ausgebildet worden, die mit einem Stoß eine genau abgemessene Menge Cyanwasserstoff versprühen; in Spanien sind es meist kleine Handapparate (Abb. 11), in Kalifornien fahrbare größere Spritzpumpen. Einige Konstruktionen dienen zum Versprühen der flüssigen Blausäure (atomizer), bei anderen wird sie vorher erwärmt und, zur Verdampfung gebracht, gasförmig ausgeblasen (vaporizer).

Die Verwendung flüssiger Blausäure hat jedoch neben unbestreitbaren Vorzügen eine Reihe von Nachteilen, die einerseits mit ihrer außerordentlichen Giftigkeit und andererseits mit ihrer Unbeständigkeit und der damit verbundenen Explosionsgefahr zusammenhängen. Der Transport größerer Mengen flüssiger Blausäure bringt Gefahren mit sich, die in vielen Ländern einschränkende Bestimmungen besonders für deren Eisenbahn- und Schiffsverfrachtung veranlaßten[138]). Im allgemeinen kann flüssige Blausäure nur in einem begrenzten Radius von wenigen 100 km um die Cyanwasserstoff-Fabriken herum

*) In Deutschland (s. [138]) C. IV. 10) dürfen Stahlbehälter, deren Füllung 12 Monate alt geworden ist, nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

[138]) Vgl. f. Deutschland: Deutsch. Eisenbahn-Gütertarif I Abt. A. 7. Berichtigungsblatt 1927/28, S. 150.

Vgl. f. U. S. A.: Regulations 1930 (Bureau of Explosives, Pamphlet No. 9).

zur Verwendung kommen, weil weitere Entfernungen die Umgehung des Eisenbahntransportes durch Verwendung von Lastkraftwagen erschweren. Von praktischer Bedeutung ist dies nur für die Baumbegasungsbezirke in Kalifornien und Spanien, von einem geringen Verbrauch in Frankreich und England abgesehen. Dabei kann meist nur für eine 3- oder 4monatige Haltbarkeit garantiert und muß außerdem noch besondere Vorsicht bei Einlagerung und Verbrauch verlangt werden, was natürlich für Hersteller und Verbraucher oft erhebliche Unannehmlichkeiten mit sich bringt und die Abnahme nur kleiner Mengen sehr erschwert.

Flüssige Blausäure ist unter normalen Lagerungsbedingungen nicht stabil, sondern neigt zu einer Umlagerung in hochmolekulare Produkte, zu der von Blausäure-Herstellern und Verbrauchern gleich gefürchteten Polymerisation. Schon Liebig[139]) beschreibt die Zersetzung der Blausäure (er erwähnt dabei auch als Erster die Möglichkeit, die Polymerisation durch Zusatz von Mineralsäuren aufzuhalten). Nach ihm haben sich zahlreiche andere Forscher mit diesem Problem beschäftigt und Fälle von langsamer Umsetzung oder Detonation der Blausäure geschildert (Campani 1861, Polacci 1862, Nef 1895, Belloni 1904, Walker 1918/20/21)[140]). Die Umsetzung kann je nach den äußeren Bedingungen und dem Reinheitsgrade der Blausäure entweder äußerst langsam und ohne merkliche Erwärmung erfolgen oder auch spontan mit großer Geschwindigkeit und unter starker Wärmeentwicklung vor sich gehen; in jedem Falle ist der Polymerisationsvorgang exotherm. Da nun reine Blausäure bei genügend starker Initialzündung zur echten Explosion zu bringen ist[141]) und die bei der Polymerisation freiwerdende Energie gelegentlich der einer solchen Initialzündung gleichkommt, endet dieser Vorgang nicht selten mit einer regelrechten Explosion oder gar Detonation.

Walker berichtet von dem Zerplatzen einer mit Blausäure gefüllten Glasflasche und der Explosion einer blausäureenthaltenden Eisentrommel (durch letztere wurden 35 Fensterscheiben in einem benachbarten Gebäude zertrümmert). Im Juli 1921 explodierte wiederum ein derartiger Eisenbehälter sogar so heftig, daß zwei Pferde getötet und fünf Arbeiter verletzt wurden. Daß bei

---

[139]) J. L. (Anmerkung), Liebigs Annalen 28 (1836), S. 70.

[140]) E. Polacci, s. a. Centralbl. 1907, I, S. 1403. — G. Salomone, Gazz. Chim. Ital. 42, I (1895), S. 617. — J. U. Nef, Liebigs Ann. 287 (1895), S. 265—359. — M. Walker u. D. N. Eldred, Industrial a. Engin. Chemistry 17 (1925), S. 1074.

[141]) Lothar Wöhler u. J. F. Roth, Chemiker-Ztg. 50 (1926), S. 761 bis 763 (Abb.).

diesen Explosionen nicht unbeträchtliche Drucke auftreten, zeigt ein Versuch mit einer Stahlflasche, die mit 90%iger Blausäure unter Zusatz von 0,1% KOH gefüllt war; die auf einen Druck von 225 Atm. geprüfte Flasche wurde bei der Explosion des Inhaltes vollkommen zertrümmert[142]). Diese wenigen Beispiele sind aus einer ganzen Reihe bekannter Explosionsfälle herausgegriffen und zeigen die Gefahr, die mit der Einlagerung flüssiger Blausäure verbunden ist.

Als Endprodukt der Polymerisation entsteht eine schwarze oder schwarzbraune amorphe Masse, die chemisch uneinheitlich und schwer zu bestimmen ist. Sie enthält im Falle langsamer Zersetzung der Blausäure meist hellbraune Kristallplättchen, die als Aminomalonsäurenitril ($NCCHNH_2CN$, Bruttoformel $(HCN)_3$) bestimmt wurden[143]).

Die Neigung der Blausäure zu Polymerisation ist abhängig von ihren Verunreinigungen und insbesondere ihrem Wassergehalt. Nur absolut reine Blausäure in chemisch ihr gegenüber indifferenten Gefäßen darf als stabil angesehen werden*). Mit steigendem Wassergehalt wächst die Neigung zur Zersetzung, so daß flüssiger Cyanwasserstoff unterhalb eines Gehaltes von 97% HCN praktisch keine Verwendung finden sollte. Besonders hoher Wasserzusatz, wie z. B. bei offizineller Blausäure, wirkt allerdings zersetzungshindernd. Bei Anwesenheit von Licht erfolgt die Zersetzung wässeriger Blausäure beschleunigt unter Bildung von Ammoniak und Ameisensäure. Künstlich läßt sich die Zersetzung durch Erhitzung der Blausäure in Druckgefäßen herbeiführen (W a l k e r). Geringste Mengen alkalischer Verunreinigungen führen in kurzer Zeit zu Verfärbung und Polymerisation, wenn kein „Stabilisator" entgegenwirkt; die Anwesenheit von Ammoniak und Aminen ist in besonderem Maße gefährlich. Viele Metalloxyde, insbesondere Eisenoxyd, fördern die Zersetzung, so daß Aufbewahrungsgefäße aus Eisen nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen verwendbar sind.

Die nachfolgende Abb. 12 gibt einen Eindruck von der äußerst unterschiedlichen Geschwindigkeit, mit der hochprozentige flüssige Blausäure je nach Art der Verunreinigung sich zersetzt; die einzelnen Tagesabschnitte sind im farbigen Original unmittelbar in der jeweiligen Verfärbung der Blausäure angelegt und geben damit das Fortschreiten der Polymerisation bis zur Bildung des festen Endproduktes wieder.

Da Spuren alkalischer Polymerisatoren durch Säuren eliminiert werden können, ist man dazu übergegangen, der Blausäure geringe Mengen schwacher Säuren zur Stabilisierung zuzusetzen; als derartige S t a b i l i s a t o r e n sind vorgeschlagen worden: Essigsäure,

---

[142]) Chem. Techn. Reichsanstalt, Jahresbericht IV (1924/25), S. 28—53 (m. Abb.).

[143]) R. W i p p e r m a n n, Ber. Chem. Ges. 7 (1874), S. 767.

*) Verf. hat seit Ende 1923 ca. 50 ccm flüssige Blausäure äußerster Reinheit in einem Gefäß aus Jena-Apparateglas aufgehoben, die jetzt nach 10 Jahren noch unverändert ist, obwohl sie anfangs mehrfach auf über 180° erhitzt worden war (bei bis zu 50 Atm. Druck).

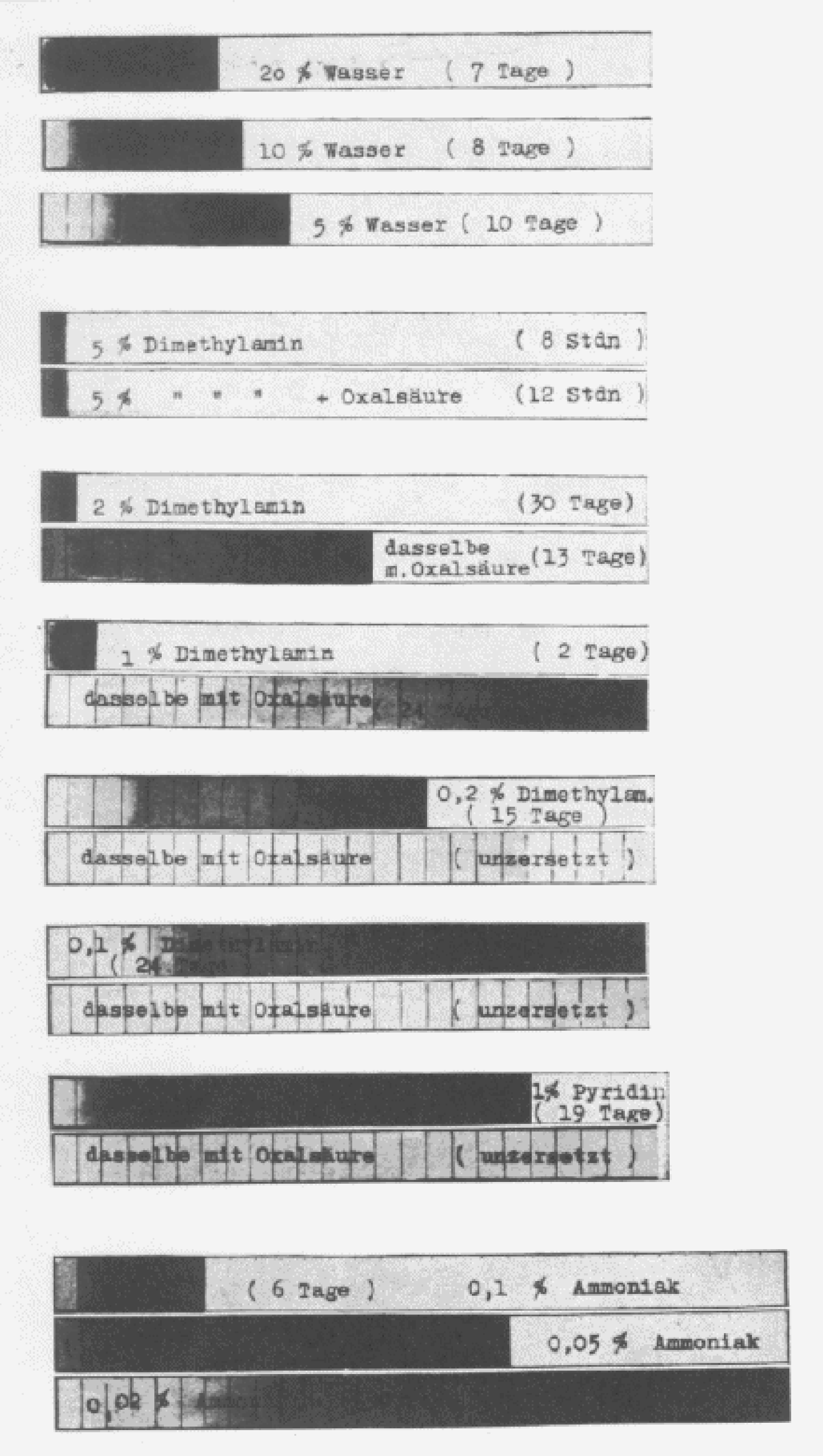


Abb. 12. Der polymerisierende Einfluß bestimmter Zusätze zu HCN und die stabilisierende Wirkung von Oxalsäure (vgl. S. 52).

Oxalsäure (vgl. Abb. 12), Ameisensäure, auch Schwefelsäure in geringen Mengen, ferner Salzsäure, schweflige Säure und säureabspaltende Salze und Ester, wie z. B. Chlorkohlensäureäthylester[144]). Der beste Stabilisator ist jedoch stets die Reinheit der Blausäure selbst, insbesondere also Abwesenheit von Wasser.

Die Verpackung und der Versand flüssiger Blausäure sind je nach dem Verwendungszweck verschieden. In den Baumbegasungsgebieten Kaliforniens und Spaniens wird sie in trommelartigen Behältern von 40—50 kg Inhalt mit Speziallastwagen verschickt (in der Regel nachts); aus diesen großen Behältern wird sie zum Gebrauch

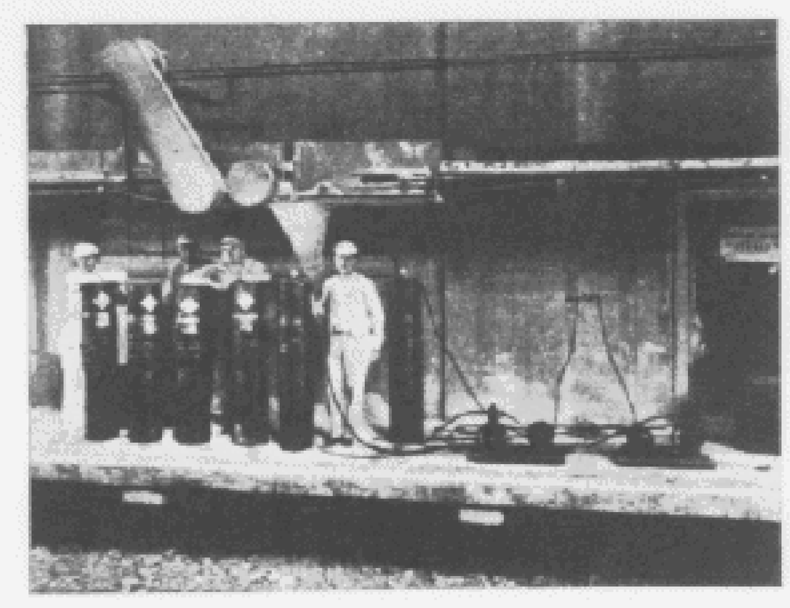


Abb. 13.

a) Mühlendurchgasung mit flüssiger Blausäure (U.S.A.).

b) Stahlflaschen für flüssige Blausäure (England).

in kleinere Apparate umgefüllt (Abb. 11). Die Behälter müssen kühl gelagert und bei besonders warmem Wetter mit Wasser berieselt werden. Für Zwecke der Gebäudedurchgasung jedoch, in USA. wie in England, kommt sie in Stahlflaschen (Abb. 13), die sich unmittelbar zum Abblasen des Gases bzw. Verstäuben der Flüssigkeit eignen, zum Versand; erforderlichenfalls wird sie auch hieraus in Spezialapparate umgefüllt. Die Flaschen enthalten 15—30 kg Blausäure.

Galardi-Verfahren.

Eine besondere Abart, ja eigentlich Entartung der Verwertung von flüssigem Cyanwasserstoff zur Schädlingsbekämpfung stellt das sogenannte Galardi-Verfahren dar, das zur Hauptsache in Frankreich und Kolonien und in geringem Umfange auch in England zur

[144]) D. R. P. 517 918 (1925).

Anwendung gekommen ist[145]). Es handelt sich hierbei um eine Art gewöhnlicher Mineralwasserflaschen, die mit hochprozentiger Blausäure (je 500 ccm) gefüllt sind (Abb. 14). Die in England gehandelten Flaschen stecken in Strohhülsen und sind mit einer Mischung von Kork, Mehl und Kalk umgeben, um bei Bruch das Auslaufen der Blausäure zu verhindern; in Frankreich wird eine etwa 3 cm dicke Gipsverpackung bevorzugt. Aus diesen Flaschen wird die Blausäure am Verwendungsorte in Schalen geschüttet und so zur Verdunstung gebracht; wenn kein wertvoller Fußbodenbelag zu beachten ist, wird der Flascheninhalt gelegentlich auch direkt auf den Boden ausgegossen. Diese Art der Beschickung ist zweifellos einfach, zumal die Flaschen nur mit Blechhülsen verschlossen (sog. Kronenverschluß) und mit einem einfachen Bierflaschenöffner zu öffnen sind (gelegentlich wird sogar empfohlen, sie am Verwendungsorte einfach zu zertrümmern).



Abb. 14.
Blausäureflasche.

Als Warn- und Reizstoff (vgl. S. 61) ist der Galardi-Blausäure ein Zusatz von 5% Bromcyan beigemischt; als Stabilisator soll eine gesättigte Oxalsäurelösung, die in Höhe von 6% zugegeben wird, wirken. Daß trotzdem noch Fälle von Polymerisation auch bei diesem Verfahren vorkommen, ist vielleicht auf den hohen Wassergehalt, die die Oxalsäurelösung mit in die Blausäure hineinbringt, zurückzuführen.

Zu der möglichen Polymerisationsgefahr kommt eine gesteigerte Bruchgefahr durch die Verwendung von Glas als Verpackungsmaterial, was sich als ausreichender Grund gegen eine weitere Verbreitung des Galardi-Verfahrens erwiesen hat. Ein anderer Nachteil der Glasflaschen gegenüber den Stahlflaschen ist die Tatsache, daß ihr Inhalt nicht fein versprüht werden kann, sondern ausgeschüttet werden muß; dies beeinflußt natürlich die Verdampfungsgeschwindigkeit ungünstig; ganz zu schweigen von etwa im Fußboden aufgesaugten Blausäuremengen und entsprechenden Konzentrationsverlusten. Auch der hohe Anteil an Warn- und Stabilisatorlösung behindert die Gasabgabe, was von seiten der Hersteller nur irrtümlicherweise als Vorzug gepriesen wird.

---

[145]) Fr. P. 672 205, Sp. P. 111 572, I. P. 277 223, Belg. P. 350 099.

Blausäure-Ampullen.

Ebenso unzweckmäßig sind die wiederholt gemachten Versuche, kleine Blausäuremengen in Glas-Ampullen für Giftköder zu benutzen. So sind z. B. die (in Deutschland und Österreich verbotenen) „Indischen Giftblasen"[146]) kleine Glaskapseln mit ca. 1,5 g HCN Inhalt; diese sollen, in Ködern versteckt, von Raubwild (Füchsen, Mardern usw.) aufgenommen werden. Diese Ampullen werden in Sägespäne eingebettet und in gasdicht verlöteten Blechbüchsen verschickt. Auch in Südafrika sind längere Zeit derartige Köder gegen wilde Hunde u. ä. zur Verwendung gekommen; dabei ist vielfach die belustigende Beobachtung gemacht worden, daß die Kapseln mit dem Kot wieder unversehrt ausgeschieden wurden, weil sie zu klein und zu fest gewählt waren. Irgendeine größere Bedeutung ist derartigen Methoden nie zugemessen worden.

Konstanten des Cyanwasserstoffs:

Molekulargewicht 27,02
Verdampfungswärme 246,4 cal/0°, Verbrennungswärme 158 cal
Siedepunkt + 25,60 Gefrierpunkt — 14,8°

Dichte d. fl. HCN	bei	— 13°	0,7326
		0°	0,7156
		+ 20°	0,6874
Dichte d. gasf. HCN	bei	+ 30°	0,969 (bezogen auf Luft)

Krit. Temperatur 181,5° Krit. Druck 50 Atm.
(z. T. nach G. Peters, Ann. Physik, 4 (1928) S. 494.)

3. Flüssige Cyanderivate.

a) Cyankohlensäureester („Zyklon A").

Dieses Blausäurederivat und seine Anwendungsart sei zuerst beschrieben, weil es neben der flüssigen Blausäure das einzige flüssige Blausäuremittel ist, das für Entwesungszwecke nennenswerte Verwendung gefunden hat. Es ist nur während weniger Jahre in größerem Ausmaße gebraucht worden, hat sich aber sehr gut bewährt; sein Verschwinden aus der Begasungspraxis ist weniger auf seine technischen Mängel als auf die größere Wirtschaftlichkeit und die technischen Vorzüge des später eingeführten „Zyklon B" zurückzuführen.

Der Cyankohlensäuremethylester ($CNCOOCH_3$), der für „Zyklon A" verwandt wurde, hatte von der Darstellung her eine

[146]) Vgl. Drogisten-Ztg. 56 (1930), 58, S. 1499.

gern in Kauf genommene „Verunreinigung“ von ca. 10% Chlorkohlensäuremethylester ($ClCOOCH_3$). Das resultierende Gemisch siedet bei 96° und hat eine Dichte von 1,08 als Flüssigkeit (bez. auf Wasser) und 2,98 als Gas (bez. auf Luft). Flüchtigkeit und Diffusionsvermögen genügen trotz des großen Molekularvolumens für Begasungszwecke durchaus, wenn die Flüssigkeit im Raume fein versprüht wird[147]). Das genannte Estergemisch ist bei Abwesenheit größerer Mengen Wasser beständig; kleine Anteile Wasser führen solange zu partieller Zersetzung, bis das Wasser verbraucht ist; der Chlorkohlensäureester wird dabei in Kohlensäure, Salzsäure und Alkohol, der Cyankohlensäureester in Oxalsäure und Ammoniak gespalten, so daß die Zersetzung an der Bildung von Ammoniumchloridkristallen erkennbar ist. Im gasförmigen Zustand ist das Gemisch auch gegen Wasserdampf beständig.

Die Anwendungsweise des „Zyklon A“ war außerordentlich einfach: es brauchte nur mit einem einer Pflanzenspritze ähnlichen Apparat unter 5—10 Atmosphären Druck mittels einer metallischen oder anderen Leitung (etwa durch das Schlüsselloch) in den zu entwesenden Raum eingeblasen und fein zerstäubt zu werden. Die Giftwirkung des Zyklongases war, auf gleichen Cyangehalt bezogen, erheblich größer als die einer entsprechenden Blausäuremenge[148]); trotzdem mußten wegen des hohen Molekulargewichtes immer noch wenigstens 20 g des Estergemisches pro Kubikmeter zur Anwendung kommen. Beschädigungen von Metall, Holz, Leder, Wolle usw. traten dabei nicht auf.

Der Gehalt an Chlorkohlensäureester hatte neben dessen stabilisierenden Eigenschaften (vgl. S. 54) einen ganz besonderen Wert: Das Zyklon A war das erste Blausäureprodukt mit ausgesprochener Warneigenschaft[149]). Der Chlorkohlensäuremethylester besitzt eine außerordentlich starke Reizwirkung auf die Augenbindehaut und die Nasenschleimhäute; dadurch wird jeder, der unbefugt und unwissend in einen mit „Zyklon A“ beschickten Raum eindringen will, sofort beim Betreten abgeschreckt und zurückgewiesen. Die Kombination von Blausäure und „Reizstoff“ hat später beim „Zyklon B“ weitere Vollendung erfahren und wird daher bei dessen Beschreibung noch eingehend zu würdigen sein. Daß sich die Begasung mit „Zyklon A“ trotz seiner offenbaren Vorzüge auf die Dauer nicht durchsetzen, sondern dem heute weitverbreiteten „Zyklon B“ weichen mußte, liegt nicht zuletzt

---

[147]) W. Rasch, Ztschr. Desinfektion 6 (1921), S. 160.

[148]) F. Flury u. A. Hase, Münch. med. Wochenschr. 67 (1920), S. 27.

[149]) D.R.P. 351 894 (Flury-Degesch, 1920).

an den Schwierigkeiten, die mit der Herstellung eines solchen Stoffes unmittelbar nach dem Kriege verbunden waren[150]). Weiter aber waren daran auch wirtschaftliche Gründe beteiligt, insbesondere die doch verhältnismäßig hohe Dosierung; ausschlaggebend waren schließlich die Vorzüge des „Zyklon B"; eine Aufsaugung flüssiger Blausäure in Kieselgur, die mit dem „Zyklon A" nichts weiter als den Namen gemeinsam hat, weil sie eben an dessen Stelle treten sollte.

b) Chlorcyan.

Von den Halogencyaniden ist einzig Chlorcyan in reiner Form gelegentlich für Durchgasungszwecke, und zwar zuerst von Neifert und Garison[151]) und später von Flury und Hase[152]), vorgeschlagen worden. Die Dichte des gasförmigen Chlorcyans beträgt 2,5 gegen Luft; die Diffusionsfähigkeit ist daher geringer als die der Blausäure, was besonders gegen die Verwertung reinen Chlorcyans für Durchgasungszwecke spricht. Reines Chlorcyan ist zudem noch zersetzlicher als Blausäure und teurer in der Herstellung. Auf der anderen Seite spielt es eine große Rolle als Zusatz zu Blausäure, und zwar sowohl als Insektizid als auch als Warnstoff und Stabilisator. Eine große Reihe von Patenten zeugt von dem Interesse, das dieser Möglichkeit allgemein gewidmet wird[153]). In den Vereinigten Staaten ist seitens der Gesundheitsbehörde ein Verfahren zugelassen, das die Erzeugung chlorcyanhaltiger Blausäuregasgemische aus Cyannatrium, Kochsalz, Salzsäure bzw. Natriumbisulfat und Wasser gestattet (Public Health Reports, Washington, 1928, S. 2658).

4. Flüssige Blausäure in aufgesaugter Form.

Zyklon B.

Rückblickend darf behauptet werden, daß das oben beschriebene Zyklon A vor allem die Aufgabe erfüllt hat, in weiten Kreisen das Vorurteil gegen die Verwendung von Blausäure überhaupt und die daraus erwachsenden praktischen Hemmungen zu beseitigen. Das fiel

[150]) L. Gaßner, Riv. Intern. Ing. Sanit. ed Urb., I (1933), S. 115.

[151]) J. E. Neifert u. G. L. Garison, Oil, Paint a. Drug Rep. 98 (1920), S. 59.

[152]) Vgl. W. Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Leipzig (1927), S. 349 u. 351.

[153]) D. R. P. 476 427, 476 428; E. P. 196 524, 258 324, 127 650; U. S. P. 1 577 075, 1 586 175, 1 588 731.

um so leichter als es erstens „nur" ein Blausäurederivat und nicht reine Blausäure war und zweitens, weil es eben durch die Kombination mit einem stark wirkenden Warnstoff viel von seiner Gefährlichkeit zu verlieren schien. In die Zeit seiner größten Anerkennung, die Jahre 1920—1923, fällt dann die Ausarbeitung des Zyklon B-Verfahrens[154]).

Die zeitraubenden technischen Mängel der Potmethode, die Gefahr der Polymerisation der flüssigen Blausäure, die Schwierigkeit des Transportes großer Behälter, alles das kam in Wegfall durch die Aufsaugung der flüssigen Blausäure in einem geeigneten porösen Trägermaterial und dessen Aufbewahrung in einfachen aber starken Blechdosen. Warnstoffe und Stabilisatoren wurden in entsprechender Modifikation mitübernommen und so die mit dem Zyklon A erfahrungsgemäß verbundene Sicherheit auf das Zyklon B übertragen.

Wesentlich für das Zyklon-Verfahren (die Bezeichnung „B" wird im folgenden der Einfachheit halber weggelassen) ist, wie auch bei den Patentformulierungen zum Ausdruck kommt, zweierlei: die Aufsaugung in einem Trägermaterial und Vereinigung von Blausäure und Warnstoff bzw. Stabilisator in diesem Trägermaterial.

Die Aufsaugung in einem geeigneten Trägermaterial erhöht die Haltbarkeit und damit die Lagerfähigkeit der flüssigen Blausäure; ihre Verteilung in die zahllosen Poren und über die große Oberfläche eines porösen Materials wirkt polymerisationshemmend, auch wenn kein Stabilisator zugefügt ist[155]). Das poröse Trägermaterial erhöht ferner die Transportfähigkeit der Blausäure; es läßt sich durch einen Versuch leicht zeigen, daß eine nur mit flüssiger Blausäure gefüllte Blechdose beim Fall aus einigen Metern Höhe beim Aufschlagen auf den Boden aufplatzt, während eine mit der entsprechenden Menge blausäuregetränkten körnigen Materials gefüllte Dose höchstens starke Einbeulungen erleidet; die Flüssigkeit in der Dose gibt nicht nach, die körnige Füllung läßt sich zusammendrücken. An Stelle starkwandiger schwerer Metallbehälter können daher für Zyklon ohne Gefahr dünnwandige Blechgefäße verwandt werden. Die Aufsaugung bedeutet ferner eine Gefahrenminderung, weil selbst im Falle einer Beschädigung des Transportbehälters nie sofort eine große Flüssigkeitsmenge, sondern nur verhältnismäßig geringe Gasmengen austreten; Risse, Poren und ähnliche Fehler im Transport-

[154]) D. R. P. 438 818 (Heerdt, 1922).
[155]) D. R. P. 447 913.

material haben daher wohl einen in technischer Hinsicht unangenehmen Verlust an Blausäuregehalt, nicht aber Unglücksfälle zur Folge. Vor allem wird durch die Aufsaugung die Verwendungsfähigkeit der Blausäure erhöht; Gefäße mit fester Füllung sind vorteilhafter zu handhaben als solche mit flüssigem Inhalt; körniges Material läßt sich einfacher auf Unterlagen ausbreiten als flüssige Blausäure; letzteres ist besonders wichtig für die rasche Verdampfung der Gesamtmenge und die Erzielung einer schnell ansteigenden Gaskonzentration. Die Verpackung in Dosen ermöglicht die Herstellung großer und kleiner Einheiten und erleichtert so die verlustfreie Dosierung.

Abb. 15 zeigt eine Reihe handelsüblicher Zyklonpackungen von 100 g CN bis 1200 g CN enthaltend und die üblichen Trägermaterialien: Kieselgur, „Erco"-Würfel, Pappscheiben. Die abgebildeten Dosen haben eine Wandstärke von 0,35 bis 0,42 mm und halten daher je nach dem Durchmesser einen Innendruck von 6—10 Atü aus.



Abb. 15.
„Erco" „Diagrieß" „Discoids"
Zyklon-Dosen mit verschiedenen Trägermaterialien.

Besondere Schwierigkeiten sind mit der Wahl des für die Aufsaugung erforderlichen Materials verbunden. Es sind viele unbrauchbare oder nur beschränkt brauchbare Vorschläge gemacht worden. So ist z. B. die Verwendung von Aktivkohle nicht ratsam, weil diese die Blausäure nicht nur mechanisch aufnimmt, sondern unter Wärmebildung adsorbiert; dies führt, abgesehen von

der gefährlichen Wärmetönung, später zu einer entsprechenden Hemmung der Gasabgabe; das gleiche gilt auch von Holzkohlengrieß. Die durch Patent[156]) geschützte Verwendung von Filz erscheint praktisch ausgeschlossen, weil Filz trotz guten Saugvermögens noch viel zu voluminös bleibt und dazu neigt, bei leichtem Druck oder Stoß die aufgenommene Blausäuremenge teilweise wieder abzugeben. Auch das mehrfach empfohlene Silicagel ist in der handelsüblichen Form für Zwecke der Blausäureaufsaugung nicht geeignet, da es mit Blausäure eine kittartige Paste bildet. Neuerdings wurde Halbkoks als Trägermaterial vorgeschlagen, jedoch ist die Saugfähigkeit dieses Materials viel zu gering, von dessen anderen Nachteilen ganz abgesehen.

Bewährt haben sich bis jetzt dreierlei poröse Materialien, nämlich gebrannte Kieselgur in körniger Form („Diagrieß"), ein besonders voluminös hergestelltes Gipsprodukt in Würfelform („Erco")[157]) und ein äußerst saugfähiges und chemisch einwandfreies Holzfasermaterial in Scheibenform. Diese drei Produkte erfüllen vor allem die Forderung nach guter Saugfähigkeit, fester Struktur, niedriger Alkalität und niedrigem Wassergehalt. Das Holzfasermaterial läßt sich auch in kleinerer Unterteilung in linsengroßen Stücken o. ä. verwenden, doch wird dann die Raumausnutzung natürlich ungünstiger.

Neben den Vorzügen der Aufsaugung besitzt das Zyklon eine weitere Eigenschaft, die es vor anderen Blausäuremitteln auszeichnet: seinen Gehalt an Reiz- bzw. Warnstoffen, die gleichzeitig mit der Blausäure verdunsten. Der Gedanke der Zufügung von Reizstoffen zu Blausäure, um deren Verwendung für die Schädlingsbekämpfung zu erleichtern, stammt von dem bekannten Pharmakologen Flury[149]). Der Warnstoff soll das Betreten von Räumen, welche die schädlichen Blausäurekonzentrationen enthalten, unmöglich machen. Der hierzu erforderliche Reizstoff muß also in geeigneter Weise von vorneherein mit der Blausäure gekoppelt sein und mit ihr gemeinsam verdunsten. Es gibt außerordentlich viele chemische Stoffe, welche die Schleimhäute (insbesondere die Augenbindehaut) und die Atmungsorgane reizen; die obige Bedingung wird jedoch nur von sehr wenigen erfüllt. Der Fall eines idealen Blausäure- und Reizstoffgemisches ist gegeben, wenn der Blausäure ein Reizstoff als Vorwarner beigegeben wird, der eine höhere Dampftension und eine bessere Diffusionsfähigkeit hat als sie selbst (ihr also bei der Abdampfung gewissermaßen voraneilt), und wenn sie daneben einen zweiten Reizstoff mit etwas geringerer Dampftension und Diffusionsfähigkeit als Nachwarner enthält, dessen letzte Reste erst zur Verdunstung kommen, wenn die Blausäurekonzentration bereits abklingt[158]). Das Zyklon-Gemisch kommt einem solchen Idealfalle ziemlich nahe.

---

[156]) Fr. P. 636 425; E. P. 292 547.

[157]) D. R. P. 499 316.

[158]) D. R. P. 524 261 (Gaßner, 1928).

Die Eignung von Reizstoffen für die Schädlingsbekämpfung mit Blausäure ist mehrfach sehr gründlich untersucht worden. Dabei konnte zum Teil auf die Ergebnisse der im Kriege an Kampfgasen ausgeführten Prüfungen zurückgegriffen werden[159]). L e h r e c k e[160]) stellt Reizkurven für die verschiedenen von ihm besonders untersuchten Reizstoffe auf, die er in Beziehung zu der Intoxikationskurve der Blausäure bringt. Bei seiner Prüfung war für die Bestimmung der in Sekunden gemessenen Vergleichswerte derjenige Augenblick

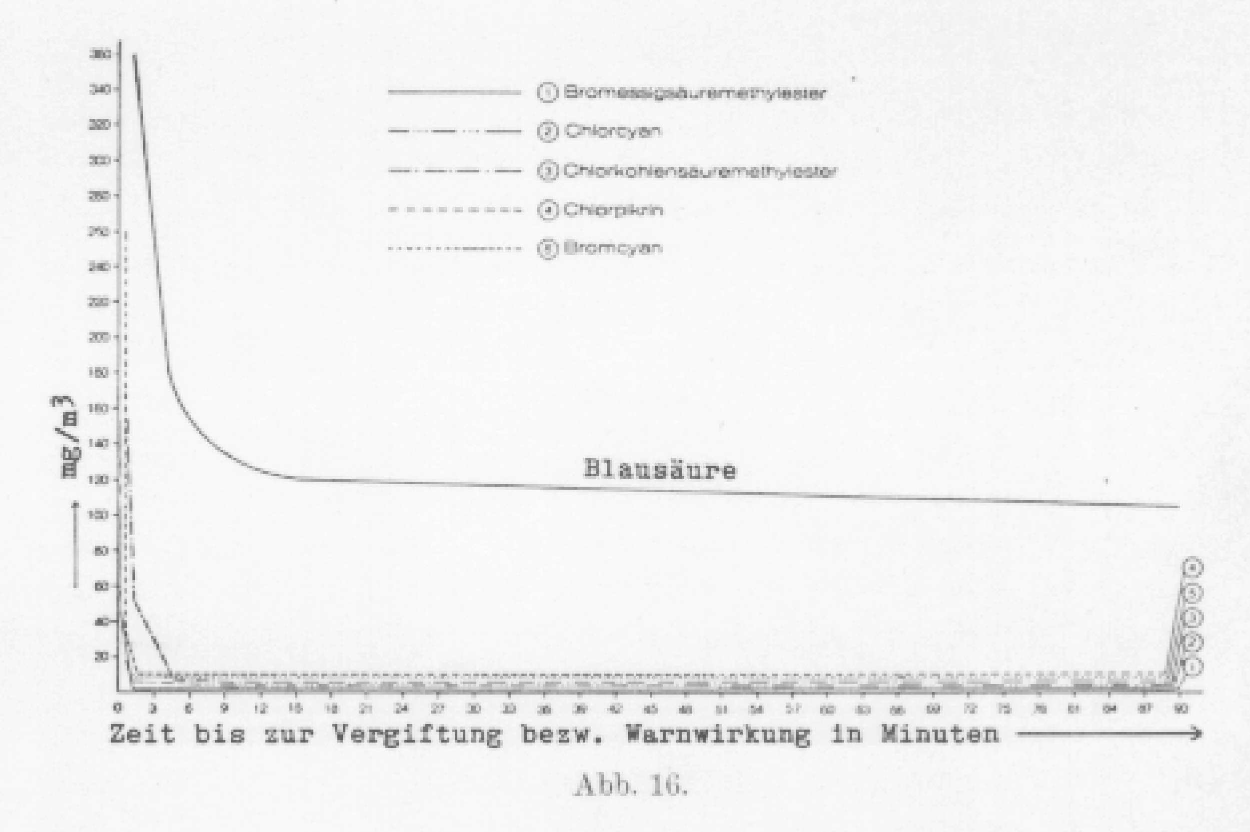


Abb. 16.

maßgebend, in dem die Wirkung des Reizstoffes deutlich wird und einen unbefangenen Menschen zum Verlassen des betreffenden Raumes zwingen würde. Dies unterscheidet sich von der für militärische Zwecke verwandten Methode der Kampfstoffprüfung, welche die Ermittlung einer Unerträglichkeitsgrenze vorsah. Das nachfolgend wiedergegebene Kurvenbild zeigt deutlich, daß die Intensität der Reizempfindung nicht direkt proportional der angewandten Reizstoffkonzentration, sondern von dieser in einer Exponentialfunktion abhängig ist (W e b e r - F e c h n e r sches Gesetz); man erkennt ferner aus den

[159]) J. M e y e r, Der Gaskampf u. d. chem. Kampfstoffe, Leipzig (1925), S. 95. — Ch. D u f r a i s s e u. J. Ch. B o n g r a n d, Compt. Rend. 171 (1920), S. 817. — G. B e r t r a n d, Compt. Rend. 171 (1920), S. 965.

[160]) H. L e h r e c k e, Centralbl. f. Bakteriologie, Paras.-Kunde u. Infektionskrankh. 107 (1927), S. 111—119.

Kurven, mit welchem Anteil die Reizstoffe der Blausäure beigemischt sein müssen, um zu wirken und zu warnen, bevor eine Vergiftung eintreten kann.

Wesentlich für die Wahl des Reizstoffes ist ferner die Art, wie sich die Diffusionsgeschwindigkeit des Reizstoffes durch Abdichtungsmaterial, Zimmerwände usw. zu der Diffusionsgeschwindigkeit der Blausäure verhält. Pohl und Tesch[161]) haben gezeigt, daß z. B. das Chlorpikrin trotz seines sehr viel größeren Moleküls durch Wandmaterial aus Bimsbeton, Gips u. ä. ebenso rasch hindurchgeht, wie die Blausäure selbst, so daß seine Warnwirkung nicht nur auf den unter Gas gesetzten Raum beschränkt ist, sondern sich auch auf Nebenräume ausdehnt, die durch eindringende Gasspuren gefährdet werden könnten.

Die Beständigkeit der Zyklon-Mischung kommt der einer absolut reinen Blausäure gleich. Wie schon angedeutet wurde, ist bei dem Zyklon eine chemische Stabilisation durch Oxalsäure u. ä. mit einer mechanischen Stabilisierung durch Aufsaugung in porösem Material verbunden. Diese zwei in ihrem Mechanismus gänzlich verschiedenen Stabilisationswege ermöglichen eine außerordentlich lange Lagerzeit. Die Praxis hat bewiesen, daß das Zyklon mehrere Jahre lang ohne Gefahr eingelagert werden kann, sofern nicht äußere Einflüsse (abnorm hohe Temperaturen oder große Raumfeuchtigkeit) das Dosenmaterial durch Druck oder Korrosion schädigen. Das Zyklon ist daher auch — von den festen Cyansalzen abgesehen — das einzige Blausäurepräparat, das lange Transporte über Land und über See und Lagerung auch in den Tropen ohne Risiko verträgt.

Die Blechdosen, die als Behälter für das Zyklon dienen, sind genau nach Art von Konservendosen durch einfaches Umbördeln der Böden und Deckel unter Zwischenschaltung einer dünnen Gummidichtung abgedichtet. Doch ist sowohl das hierfür erforderliche Gummimaterial wie auch die Art des Verschlusses und die Stärke der dazu verwandten Bleche anders geartet als bei den normalen Konservendosen. Da die Zyklon-Dosen bei normaler Lagerung einen Innendruck von ¼—½ Atü haben, der in warmen Ländern gelegentlich auch über 1 Atü hinausgehen kann, muß die Blechwand verhältnismäßig stark gewählt werden*). Man verwendet daher Dosen aus 0,4 mm starkem Blech. Das erschwert auf der anderen Seite außerordentlich den Dosen-

[161]) Th. Pohl u. B. Tesch, Ztschr. Desinfektion 11 (1926), S. 87—90.

*) Der Innenüberdruck der Zyklondosen ist größer als die entsprechende Dampfspannung reiner Blausäure, weil ein bestimmtes Volumen Luft mit in die Dosen eingeschlossen wird. Eine normale Zyklon-Dose hat daher bereits bei 30° einen Innenüberdruck von einer halben Atmosphäre und bei 40° einen solchen von einer Atmosphäre. Bei 60° beträgt der Innenüberdruck etwa zweiundeinhalb Atmosphären.

verschluß, von dem unbedingte Gasdichtigkeit verlangt werden muß. Die Prüfung der Zyklon-Packungen durch die Behörden der verschiedensten Länder (in Deutschland durch die Chemisch-Technische Reichsanstalt[162]) hat jedoch ergeben, daß diese angesichts der besonderen Gefährlichkeit der Blausäure sehr wichtigen Forderungen von den Herstellern voll erfüllt werden. Schwierigkeiten sind nur bei Anwendung eines sehr aggressiven Reizstoffes, nämlich des Chlorpikrins, aufgetreten, das auf Dichtung und Blechmaterial bei ungünstigen Lagerverhältnissen korrodierend wirkt; die Verwendung korrosionsfesten Dosenmaterials unter Benutzung eines besonderen Innenüberzuges hat auch dieses Übel beseitigt.

Die Handhabung des Zyklons ist außerordentlich einfach[163]). Die Dosen können entweder innerhalb der zu begasenden Räume von dem mit Gasmasken geschützten Begasungspersonal mit besonderen Spitzhämmern angeschlagen und zur Entleerung gebracht oder außerhalb der Gebäude an freier Luft mit einem besonderen Gerät geöffnet werden. Bei großen Gebäuden empfiehlt sich nur das letztere; die Dosen werden dann nach dem Öffnen sofort durch Überziehen von Gummikappen wieder verschlossen und innerhalb des zu begasenden Gebäudes (Mühle, Kaserne o. ä.) verteilt. Das Begasungspersonal hat dann unter Gasmaskenschutz nur die Gummikappen von den Dosen abzunehmen und den Doseninhalt auf Papierunterlagen auszustreuen (siehe Abb. 17).



Abb. 17.
Ausschütten einer Zyklondose.

Die Gasentwicklung aus dem Zyklon setzt unmittelbar nach dem Ausstreuen mit großer Heftigkeit ein. Je dünner die Schicht des ausgestreuten Trägermaterials ist, um so rapider ist die Gasentwicklung. Je nach Eigenart der zu bekämpfenden Schädlinge und der zu begasenden Räume hat man es durch Wahl der Streuungsschicht in der Hand, das Maximum der Gaskonzentration sehr rasch oder allmählich entstehen zu lassen. In der Regel wird das Material in einer Schichtdicke von ½ bis 1 cm ausgestreut, wonach der größte Teil der Blausäure bei Zimmertemperatur bereits nach einer halben Stunde entwickelt ist.

---

[162]) Chem.-Techn. Reichsanstalt, Jahresbericht IV (1924/25), S. 28—53.

[163]) W. Rasch, Handb. d. Arbeiterschutzes u. Betriebssicherheit. Berlin 1927 Bd. III, S. 552—559 (m. Abb.).

In Deutschland, wo das Zyklon-Verfahren seit 1922 in wachsendem Ausmaße Verwendung gefunden hat, hat man wegen der besseren Streuung und der damit verbundenen rascheren Abdunstung körniges bzw. kleinstückiges Trägermaterial für die Aufsaugung von Blausäure vorgezogen (Kieselgur, „Erco"). In Amerika hat man geglaubt, das Verfahren durch Einführung eines scheibenartigen Pappmaterials vereinfachen zu können; die Zyklon-„Discoids" bringen zwar eine bessere Ausnutzung des Dosenraumes mit sich, sind aber andererseits nicht so bequem auszuschütten, wie körniges Material. Trotzdem haben sich auch die deutschen Hersteller entschlossen, dieses Scheibenmaterial für solche Zwecke zu liefern, wo besondere technische Gründe seine Anwendung vorteilhaft erscheinen lassen. Alle Trägermaterialien haben die Eigenschaft gemeinsam, daß die Blausäure restlos aus ihnen abdampft, so daß sie nach der Begasung und nach erfolgter Lüftung als ungiftig bezeichnet werden können.

Das Zyklon-Verfahren bewährte sich so gut auf allen Gebieten der Schädlingsbekämpfung, daß es nahe lag, es auch für die Baumbegasung zu versuchen. Unter Verwendung besonderer Dosierungsappärate, die die Entnahme abgemessener Mengen Blausäure aus großen Dosen ermöglichen, wurde Zyklon in ziemlichem Umfange in Spanien, Ägypten, Südafrika und Australien für Baumbegasung gebraucht. Doch hat es sich hierfür nicht durchzusetzen vermocht; der hohe Gasdruck in den Büchsen, der bei heißem Wetter leicht zu Verlusten und Belästigung der Arbeiter beim Abfüllen führte, ferner die mangelhafte Verteilung des Gases unter dem Zelt und schließlich die Tatsache, daß das auf den Boden fallende Zyklon zuviel Blausäure in die Erde treten ließ und so zu Wurzelschädigungen führte, ließen seine Verwendung in der Baumbegasung auf die Dauer nicht zweckmäßig erscheinen.

5. Cyancalcium.

Während für die Gebäude- und Schiffsdurchgasung in dem Zyklon ein in seiner Technik an Einfachheit und Sicherheit kaum zu überbietendes Blausäureverfahren gefunden worden war und das Bottichverfahren für diese Zwecke nur in wenigen Ländern in geringem Umfange weiter verwendet wird, blieb für das sehr große Gebiet der Baumbegasung die Potmethode lange Zeit konkurrenzlos; nur in Kalifornien und Spanien konnte sich aus den schon geschilderten Gründen die Begasung mit flüssiger Blausäure durchsetzen. Erst vor wenigen Jahren wurde auch die Eignung von Calciumcyanid-Präparaten für dieses Gebiet erkannt. Damit erschien ein neues außerordentlich interessantes Produkt auf dem Markt der Schädlingsbekämpfungsmittel.

Cyancalcium hat die chemische Formel $Ca(CN)_2$. Je nach dem Herstellungsverfahren kann es verhältnismäßig hochprozentig oder auch nur sehr niedrigprozentig gewonnen werden. Das bereits erwähnte amerikanische Calciumcyanid „Cyanogas" enthält nur 40 bis 50% Calciumcyanid, was einem Gehalt an Cyan von 22,6—28,3% entspricht. An Verunreinigungen sind neben Kalk noch Karbid und Kochsalz enthalten; Buchanan[164]) gibt als durchschnittliche Analyse folgende Werte an: 45% Calciumcyanid (= 25,4% CN), 19,8% Cl, 32,1% Ca, 12,1% Na, 0,9% CN_2", und 1,9% CaC_2. Das hochprozentige Produkt, das „Calcid" deutscher Herkunft, enthält 88,5% Calciumcyanid und nur 11% CaO und 0,5% diverse Verunreinigungen; es enthält genau 50% CN und übertrifft das amerikanische Produkt an wirksamem Blausäuregehalt um das Doppelte.

Während aus Cyannatrium sich Blausäure nach der einfachen Gleichung

$$2\,NaCN + H_2SO_4 = 2\,HCN + Na_2SO_4$$

entwickelt, läßt sich Cyancalcium auf einem der Formel nach zwar analogen, aber bedeutend einfacheren Wege umsetzen. Die Blausäure wird aus Cyancalcium lediglich durch Wasser (auch Luftfeuchtigkeit) nach der Gleichung

$$Ca(CN)_2 + 2\,H_2O = 2\,HCN + Ca(OH)_2$$

freigemacht.

Bei Anwendung eines absolut reinen Cyancalciums würde als Rückstand nur Calcium-Hydroxyd bleiben, das an der Luft langsam zu Calcium-Karbonat umgebildet wird. Auch im Falle des hochprozentigen „Calcid" bleibt als Rückstand nur gelöschter Kalk bzw. kohlensaurer Kalk, da das Präparat neben CaO von vorneherein keine anderen Verunreinigungen enthält. Anders verhält es sich mit dem niedrigprozentigen „Cyanogas", das nach vollendeter Reaktion neben dem Kalk noch Kalkstickstoff und die anderen Verunreinigungen enthält. Letzteres ist von Bedeutung bei der Verwendung des Cyancalciums zum Pflanzenschutz, wo diese Verunreinigungen gelegentlich (z. B. bei Zitronen) Schäden besonderer Art verursachen.

Besonders wichtig ist auch bei dem Cyancalcium die Geschwindigkeit und Dauer der Blausäureabgabe. In der Regel werden die Cyancalcium-Präparate fein verstäubt, um möglichst rasch innigen Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit zu bekommen. Je nach der Menge der vorhandenen Luftfeuchtigkeit erfolgt die Gasentwicklung schneller oder langsamer, vollständig oder unvollständig. Quayle[165]) hat seine dies-

[164]) G. H. Buchanan, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1931 (60), 235—54; Br. Chem. Abstr. 1931, S. 971.

[165]) Hilgardia, Berkeley, Calif. 3 (1928), Nr. 8.

bezüglichen Versuchsergebnisse in dem nachfolgenden Diagramm zusammengestellt, das beweist, daß der absolute Wassergehalt der Luft einerseits und die Reinheit des Cyancalcium-Produktes andererseits die Entwicklung beeinflussen.

Bei der Verwendung von Cyancalcium zur Blausäurebegasung ist aus Gründen, die sich aus der oben beschriebenen Reaktion ableiten,

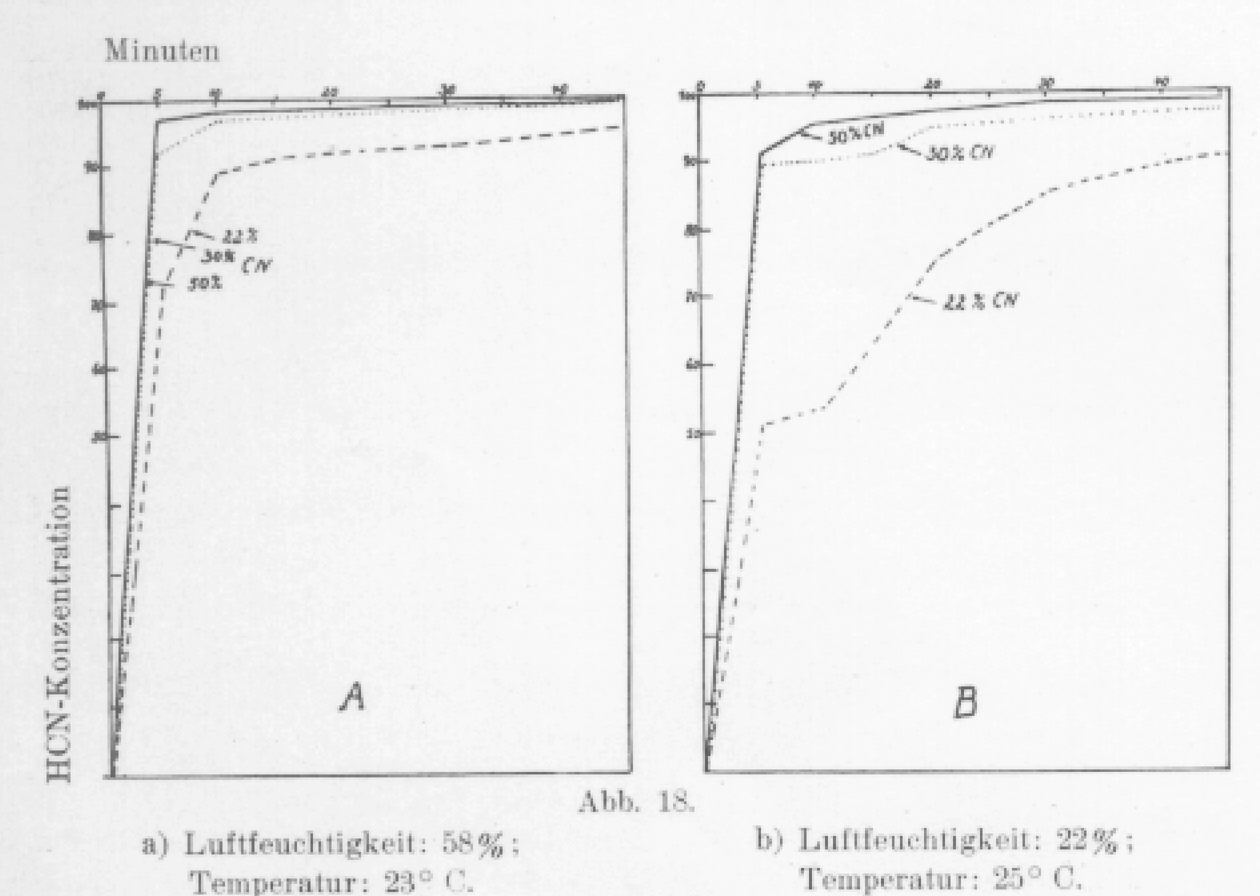


Abb. 18.

a) Luftfeuchtigkeit: 58%; Temperatur: 23° C.

b) Luftfeuchtigkeit: 22%; Temperatur: 25° C.

Die Blausäureentwicklung aus Cyancalcium mit verschiedenem CN-Gehalt bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit.

besonderer Wert auf das Vorhandensein einer genügenden Luftfeuchtigkeit zu legen. Bei allen theoretischen Berechnungen darf allerdings nicht vergessen werden, daß die dafür zugrundezulegenden Versuche meist in gasdichten Räumen gemacht werden. In Gewächshäusern mit feuchtem Boden oder unter porösen Zelten, die den Kontakt mit der Außenluft nicht unterbrechen, oder in stark undichten Räumen, die ebenfalls einen Ausgleich mit der Außenluft ermöglichen, wird die im Raum verbrauchte Feuchtigkeit mehr oder weniger wieder ergänzt, sodaß eine gute Ausnutzung des Cyancalciums auch bei anfangs ungenügender Luftfeuchtigkeit zu erwarten ist.

Für die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ist neben der Luftfeuchtigkeit in vielen Fällen die Schichtdicke oder Teilchengröße des

*

ausgestreuten oder verstäubten Cyancalciums maßgebend, da immer nur die äußerste Schicht mit der Luftfeuchtigkeit zur Reaktion kommt. Diese selbstverständliche Tatsache findet ihre Ausnutzung darin, daß man das hochprozentige Cyancalcium meist in Tablettenform preßt, um auf diese Weise seine sehr rasche Gasabgabe zu hemmen[166]). Die etwa 20 g schweren Tabletten reagieren infolge ihrer festen Pressung und geringen Oberfläche nur sehr langsam mit der Feuchtigkeit und geben ihren Blausäuregehalt daher selbst bei hohem Wassergehalt der Luft erst innerhalb vieler Stunden ab. Auf der anderen Seite muß bei der Konstruktion der Verstäubungsapparate besonderer Wert darauf gelegt werden, daß das aus den Tabletten zur Verstäubung gelangende Pulver äußerst fein ist. Die bei dem Calcid-Verfahren verstäubten Teilchen haben eine Größe von 0,001—0,01 mm und geben ihren Blausäuregehalt bereits innerhalb 2—3 Minuten nahezu 100-prozentig ab.



Abb. 19.
Baumbegasung — Verstäuber für Calcid-Tabletten.

Die Begasungsverfahren mit Cyancalcium, insbesondere mit dem hochprozentigen Produkt, zeigen vor den anderen Begasungsverfahren eine Reihe wichtiger Vorzüge, die sie auf bestimmten Anwendungsgebieten mit Recht als die modernsten Verfahren gelten lassen[167]). Dabei wird dem hochprozentigen Material seiner rascheren Gasabgabe wegen vielfach der Vorzug gegeben.

Insbesondere bei der Baumbegasung führt die mechanische Verstäubung des Cyancalciums mittels starker Ventilatoren (Abb. 19) zu einer gleichmäßigeren Gasverteilung als dies etwa bei der Pot-Methode möglich ist; das findet seinen Ausdruck in dem nachfolgenden Dia-

[166]) D. R. P. 516 594 (1928), 550 452 (1928), U. S. P. 1 820 394 (1928).

[167]) Vgl. G. Peters, A Short Guide to Tree Fumigation (Frankfort o/M.), 1931, 126 S. — Ders.: Guia breve para la Fumigacion de Arboles (1932), 147 S.

gramm (Abb. 20). Die Bedeutung dieser Tatsache für den Abtötungserfolg ist offensichtlich.

Ein ebenfalls nicht zu unterschätzender Vorzug liegt darin, daß die aus Cyancalcium entwickelten Blausäuregase nicht nur trocken, sondern gewissermaßen auch „temperaturlos“ sind. Die aus dem Pot entweichenden Gase sind feucht und warm, bei der Zerstäubung flüssiger Blausäure ruft die Verdampfungskälte starke Abkühlung und Wasserkondensation hervor; beide Methoden können in Verbindung mit der Blausäurewirkung eine Schädigung der Bäume verursachen (die erstere begegnet dieser Gefahr durch Verlegung der Begasungsarbeiten auf Abend- und Nachtstunden, bei der letzteren kann außerdem im Winter unter Umständen die Abtötung leiden). Die Gasentwicklung aus Cyancalcium bringt dagegen keinerlei Temperaturver-

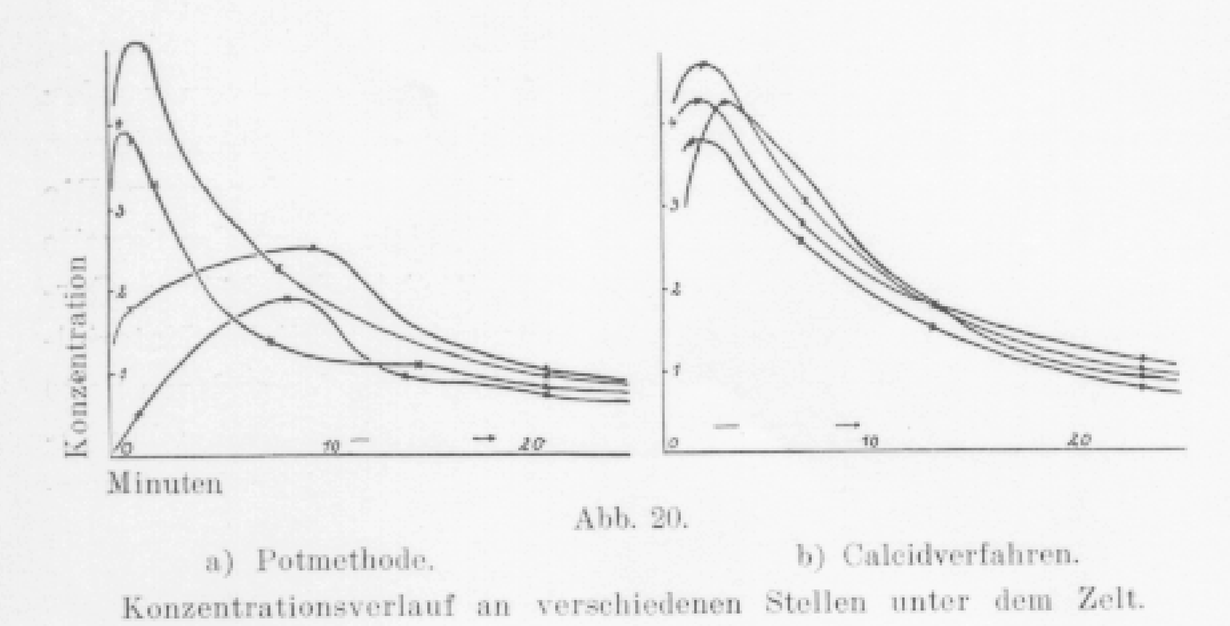


Abb. 20.

a) Potmethode. b) Calcidverfahren.

Konzentrationsverlauf an verschiedenen Stellen unter dem Zelt.

änderung mit sich. Dies ist auch der Grund dafür, daß mit Cyancalcium im Gegensatz zu den anderen Methoden ohne Schaden am T a g e begast werden kann, und so die lästige Nachtarbeit in Fortfall kommt.

Am sinnfälligsten unterscheiden sich jedoch die Cyancalcium-Verfahren von den anderen Methoden durch die Eleganz ihrer Handhabung und den Verzicht auf zusätzliche Chemikalien. Der mit der Begasung beauftragte Arbeiter hat z. B. beim Calcidverfahren lediglich die ihm vorgeschriebene Menge Tabletten zu verstäuben und braucht außer seiner Cyancalciumdose und einem Verstäuber keinen Ballast mit sich zu führen; er hat weder Schwefelsäuretransporte nötig, noch braucht er für die Beschaffung größerer Wassermengen

Sorge zu tragen, eine in gebirgigem oder wasserarmem Gelände (Sizilien, Spanien) besonders fühlbare Erleichterung. Die Verwendung flüssiger Blausäure hat zwar gegenüber der Potmethode die gleichen Vorzüge, sie weist aber gleichzeitig die mit der Gefährlichkeit ihres Transportes, ihrer Handhabung und Lagerung verbundenen Nachteile auf. Im Gegensatz hierzu erscheint die Handhabung und der Transport z. B. von Cyancalciumtabletten harmlos und ungefährlich. Das Cyancalcium entwickelt innerhalb der Dosen oder Trommeln nur unwesentliche Gasmengen, also keinen Druck, und ist gegenüber dem Verpackungsmaterial indifferent. Das Cyancalcium ist sowohl in seiner niedrigprozentigen als auch erst recht in der hochprozentigen Form praktisch beliebig lange stabil und lagerfähig, wenn es nur luftdicht, also vor Feuchtigkeitszutritt geschützt, verschlossen ist.

Für Gebäudedurchgasungen eignen sich Cyancalciumpräparate nur, wenn geringe Verschmutzungen mit in Kauf genommen werden können, und vor allem, wenn die erforderlichen HCN-Konzentrationen etwa 0,5 Vol. % (6 g HCN/cbm) nicht zu überschreiten brauchen. Die Abhängigkeit der Gasentwicklung aus Cyancalcium von der jeweils vorhandenen Luftfeuchtigkeit bringt es mit sich, daß höhere Gaskonzentrationen nur unter Aufwand eines unwirtschaftlichen Materialüberschusses erreicht werden können; das führt auf der anderen Seite zu dem ebenfalls lästigen Umstand, daß die nach erfolgter Durchgasung zu beseitigenden Rückstände noch beträchtliche Blausäuremengen enthalten. Trotzdem werden z. B. in den Vereinigten Staaten zahlreiche Durchgasungen auch größerer Objekte (Tabaklager, Mühlen) mit Cyancalcium ausgeführt.

Eine besondere Entwicklung verspricht die Bekämpfung der Kaninchenplage mit Cyancalcium zu nehmen; in Australien[168]) hat es sich als eines der wirksamsten und gleichzeitig einfachsten Mittel gegen die kürzlich besonders bedrohlich gewordene Invasion dieser schädlichen Nager bewiesen.

Ein noch wenig erforschtes, aber unter Umständen aussichtsreiches Anwendungsgebiet für Cyancalcium ist die Bodendesinfektion. Ameisen, Maulwurfsgrillen und andere Schadinsekten sind bereits mit gutem Erfolge auf diese Weise bekämpft worden; doch ist die Frage der Wirtschaftlichkeit noch zu prüfen, da pro Einheit der Bodenfläche recht erhebliche Mengen des Giftes, gegebenenfalls zusammen mit

---

[168]) D. E. Stead, The Rabbit Menace in Australia, Sydney 1932.

Streck- und Ködermitteln (Kleie), untergepflügt oder eingegraben werden müssen, um genügend zu wirken.

6. Blausäureentwicklung aus organischen Stickstoffverbindungen.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine Gruppe von Blausäureverfahren mit Beispielen belegt, die unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen stickstoffhaltige organische Stoffe zu cyanisieren suchen. Dies kann entweder durch langsames Erhitzen oder durch Explosionsreaktionen bewirkt werden. Nach dem Vorbild des Schlempeverfahrens (S. 13) werden z. B. Betainpastillen mit einer „Betainlampe" vergast und dabei Spuren HCN gebildet[169]). Aus Gründen der leichteren Herstellung und besseren Aufbewahrung und der Ungiftigkeit wegen ist auch Betainchlorhydrat vorgeschlagen worden; Tabletten aus Betainchlorhydrat sollen in einem Quarzrohr bei 800°—1000° vergast und die Gase in den zu durchgasenden Raum geleitet werden[170]).

Ferner sind Brandsätze vorgeschlagen worden, deren stickstoffhaltige Anteile bereits das Cyanradikal (CN —) enthalten und unter günstigen Temperaturbedingungen Blausäure abspalten. Hierzu sind ebenfalls Temperaturen zwischen 700° und 900° erforderlich; schnelle Abkühlung der entstehenden Verbrennungsgase verhindert den Zerfall des gebildeten Cyanwasserstoffes; Sauerstoffüberschuß ist daher zu vermeiden. Derartige stickstoffreiche Stoffe sind Kalkstickstoff, Dicyandiamid, Harnstoff, Hexamethylentetramin u. a.[171]).

Auch Explosionsenergien werden für solche Zwecke ausgenutzt. So werden z. B. Sprengstoffe von niedriger Explosionstemperatur und negativer Sauerstoffbilanz mit stickstoffreichen Verbindungen versetzt, die bei explosiver Umsetzung Blausäure entwickeln. In Frage kommen dafür Trinitrotoluol, Pikrinsäure, Dicyandiamid, Hexamethylentetraminpikrat u. a.[172]).

Die entwickelten Blausäuremengen sind in allen diesen Fällen gering. Aus 100 g der oben genannten Brandsätze und Sprengstoffe können maximal 4—5 g HCN entwickelt werden. Die Kombination von Sprengwirkung und der an sich wirkungsschwachen Blausäurekonzentration soll zur Vernichtung von Ameisenbauten u. ä. benutzt werden. Praktische Erfahrungen hierüber sind nicht bekannt.

---

[169]) P. Buttenberg u. G. Gahrtz, Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 54 (1927), S. 376—87.

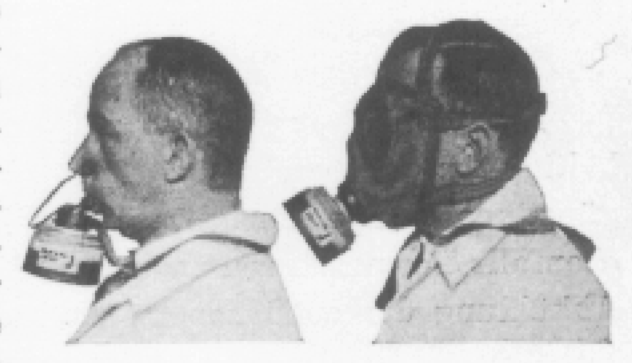
[170]) H. Stoltzenberg, Die Mühle, Leipzig, 12. 1. 1925.

[171]) D. R. P. 545 875 (1931).

[172]) D. R. P. 556 930 (1931).

V. Gasschutz, Gasrest-Nachweis, Vergiftungsfälle und Gegenmittel.

Je nach den zur Verwendung kommenden Konzentrationen und äußeren Umständen der Begasungen lassen sich drei Stufen des Gasschutzes unterscheiden. Bei der Baumbegasung, Nagerbekämpfung und ähnlichen Freilandarbeiten sind Gasschutzgeräte nicht erforderlich, sondern genügt eine gewisse Vorsicht im Umgang mit der Blausäure; nur in wenigen Ländern (z. B. Ägypten, Italien) wird die Bereithaltung von Gasmasken und Antitoxika verlangt. Für die Gewächshausdurchgasung, Pflanzenquarantäne u. ä. in geschlossenen Räumen stattfindende Begasungsarbeiten beschränkt sich der Schutz meist auf die Verwendung von „Schnullern" (Abb. 3 und 21 a), die die Atmung bei verschlossener Nase durch den Mund durch Filter leiten und dabei die Augen freilassen. Eine Reizung der Augen findet bei nur kurzer Einwirkung niedriger Konzentration (bis etwa 2 g/cbm) nicht statt. Bei Verwendung höherer Konzentrationen und insbesondere bei Anwesenheit von Reizstoffen bei Gebäude- und Schiffsentwesungen sind dagegen Vollmasken (Abb. 17 und 21 b) unentbehrlich. Die Filtereinsätze der Schnuller und Vollmasken enthalten verschiedene Füllungen, je nachdem ob sie nur gegen reine Blausäure oder auch gegen Reizstoffe schützen sollen; in letzterem Falle ist eine Schicht Aktivkohle eingeschaltet[173]. Über die allgemeine Arbeitsweise von Atemfiltern berichten Engelhard und Pütter[174]. Atemgeräte mit eigener Sauerstoffquelle, die ohne Heranziehung des Sauerstoffes der umgebenden Luft arbeiten (vgl. Abb. 4 Mitte), werden nur selten zu Begasungsarbeiten benutzt, weil die Wirkungsdauer der Filter für solche Arbeiten vollkommen ausreicht.



a b

Abb. 21.
a) Mundstück-Gerät mit Spezial-Filtereinsatz.
b) Vollmaske mit Spezial-Filtereinsatz.

Im Rahmen des Blausäure-Gasschutzes spielt der Gasrest-Nachweis eine sehr wichtige Rolle. Es ist einleuchtend, daß bei der hohen Giftigkeit der Blausäure auch noch Spuren des Gases, die bei ungenügender Lüftung etwa in Schlafräumen, Bettzeug u. ä. zurückbleiben, verhängnisvolle Wirkung haben können. Es ist daher nicht nur von seiten der Gesetzgeber der verschiedenen Länder, sondern auch seitens der Durchgasungsunternehmer und ihrer wissenschaftlichen Berater von vornherein besonderer Wert auf eine entsprechende

[173]) Über alle Fragen des Gasschutzes geben reichlichen Aufschluß die Zeitschriften: „Die Gasmaske", Berlin (Auer-Gesellschaft); „Draegerhefte", Lübeck (Draegerwerk).

[174]) H. Engelhard u. K. Pütter, Ztschr. Elektrochemie 38 (1932), S. 906.

Sicherung durch empfindliche Gasproben gelegt worden. Es erübrigt sich, auf die verschiedentlich vorgeschlagenen zahlreichen Gasrestnachweise näher einzugehen[175]). Wichtig sind nur die Methoden mit Guajakharzlösungen bei Gegenwart von Cuprisalz[176])*), ferner mit Benzidinacetat und Kupferacetat[177]), sowie mit Methylorange-Quecksilberchloridpapier[178]). Eine recht interessante Methode mit Natronkalk-Kieselgeltabletten[179]) hat keine Verbreitung gefunden. Am besten eignet sich die Methode mit Kupfer- und Benzidinacetat, die von Sieverts und Hermsdorf[180]) für die Begasungspraxis modifiziert wurde (vgl. die Herstellungsvorschriften ebenda). Die Empfindlichkeit dieses Nachweises ist so groß, daß ein mit der betreffenden Lösung befeuchteter Papierstreifen innerhalb 7 Sekunden noch schwach blau anläuft, wenn das zu prüfende Luftgemisch nur 15 mg Blausäure pro Kubikmeter enthält; bei Anwesenheit von 50 mg Blausäure und mehr pro Kubikmeter färbt sich der Streifen sofort tiefblau (es darf allerdings nicht unberücksichtigt bleiben, daß dieser Nachweis auch andere oxydierende Stoffe, z. B. Ferrichlorid, Chlor- und Stickoxyde, anzeigt). Die vorschriftsmäßige Prüfung mit derartig empfindlichen Nachweisen nach vorgenommener Entlüftung scheidet die Möglichkeit aus, daß die entwesten Räume vorzeitig ihrer Bestimmung zurückgegeben werden.

Trotz dieser sehr weitgehenden Sicherungen durch direkten und indirekten Gasschutz sind im Laufe der Jahre eine Reihe von Vergiftungsfällen vorgekommen, die allerdings fast ausschließlich auf Unvorsichtigkeit und Nichtbeachtung gegebener Vorschriften zurückzuführen sind. Gemessen an dem Umfang der Begasungstätigkeit, sind sie beinahe zu vernachlässigen; im Interesse der Verhütung weiterer Unfälle sind jedoch derartige Vorkommnisse in der Literatur sehr genau, nicht selten auch mit zu weitgehenden Schlußfolgerungen bezüglich des Sektionsbefundes beschrieben[181]). Im allgemeinen wird der Sektionsbefund

---

[175]) L. Guignard, Compt. rend. 142 (1906), I, S. 552. — L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart 1914, S. 494. — J. Moir, Chem.-Ztg. 34 (1910), S. 561. — G. Anderson, Ztschr. analyt. Chemie 55 (1916), S. 459—468. — J. M. Kolthoff, Ztschr. analyt. Chemie 57 (1918), S. 1—15, — F. Koelsch, Zentralbl. f. Gewerbehygiene 8 (1920), S. 93 u. 101.

[176]) Schönbein, Pharm. Zentralhalle 9 (1868), S. 296.

*) Dieser Nachweis eignet sich besonders für die Feststellung von Blausäurespuren in Lösungen und gestattet, noch 0,004 mg HCN pro Liter festzustellen.

[177]) C. Pertussi u. E. Castaldi, Chem.-Ztg. 37 (1913), S. 609.

[178]) G. C. Sherrard, Public Health Reports 43 (1928), S. 1016—22.

[179]) L. Schwarz u. W. Deckert, Arch. f. Hyg. 100 (1928), S. 130.

[180]) A. Sieverts u. A. Hermsdorf, Ztschr. angew. Chem. 34 (1921), S. 3—5. — W. Deckert, Ztschr. Desinfekt. u. Gesundheitswesen 22 (1930), S. 81—86.

[181]) Handb. d. spec. patholog. Anatomie u. Histologie, Berlin 1930, Bd. X; E. Petri, „Vergiftungen“, S. 208/9. — M. Kohn-Abrest, XVI, Congrès d'Hygiène-Compte rendu et rapports 1929 (S. 161—182), Chem. Trade Journ. 85 (1929), S. 300. — H. Heller, Ztschr. f. angew. Chemie 33 (1920) I, S. 157. — H. Gerbis (Fühner, Sammlg. v. Vergiftungsfällen II [1931] A 102). — J.

von Fall zu Fall verschieden sein; auf die bisher für den Sektionsbefund angegebenen Charakteristika (Geruch der Leiche nach Bittermandelöl, hellrote Totenflecke u. ä.) sei wegen ihrer teilweisen Fehlerhaftigkeit nicht weiter eingegangen.

Die Behandlung von Blausäurevergiftungen geht von der Absicht aus, die vom Körper aufgenommenen Blausäuremengen so rasch wie möglich in unwirksames Rhodanid überzuführen. Soweit heftige (freiwillige oder künstliche) Bewegungen und Atmung[182]) nicht von selbst dazu führen, wird durch Einspritzung von Stimulationsmitteln (Lobelin[183]) oder Coffein) die Atmungs- und Herztätigkeit angeregt und vor allem durch Einspritzungen schwefelhaltiger Stoffe[184]) wie Na-Thiosulfat, Na-Tetrathionat und colloidalem Schwefel eine Entgiftung versucht. Nach Foresti ist die Wirkung von $Na_2S_4O_6$ bei Vergiftungen durch Blausäuremengen, die erheblich größer als die dosis minima letalis sind, selbst in weitvorgeschrittenem Stadium der Vergiftung der Wirkung anderer Gegengifte weit überlegen.

Gelegentlich vorgeschlagen, aber nicht besonders befürwortet als Gegenmittel sind Wasserstoffsuperoxydlösungen (1—3%ig) und Kaliumpermanganatlösungen (1—2‰ haltig). Auch über den Einfluß von Traubenzucker auf den Verlauf von Blausäurevergiftungen ist oft geschrieben worden[186]), doch dürfte eine Traubenzuckertherapie wegen der erforderlichen Zuckermengen nur in Ausnahmefällen möglich sein. Neuerdings sind auch mit Methylenblau und Natriumnitrit günstige Entgiftungswirkungen erzielt worden[187]).

Blausäurevergiftungen durch den Magen sind in der Praxis der Schädlingsbekämpfung erst sehr wenig vorgekommen. Als Gegenmittel wird das Eingeben von Eisensulfat und Magnesiumoxyd empfohlen. Auch Natriumnitrit, in 10%iger Lösung intravenös injiziert, soll günstig wirken[188]).

Es sei an dieser Stelle kurz angedeutet, daß Alkoholgenuß die Empfindlichkeit gegen Blausäure außerordentlich steigert; Alkoholiker sind daher beson-

---

Bratt (Fühner, Sammlg. v. Vergiftungsfällen II [1931] A 159). — H. Betke (Fühner, Sammlg. v. Vergiftungsfällen III [1932] A 219), berichtigt i. Zentralblatt für Gewerbehygiene, XIX, N. F. Bd. 9 (1932), S. 49.

[182]) F. Flury, Anweisg. f. Gasschutzdienst (Rotes Kreuz), Berlin 1932.

[183]) W. Leybold, Gas- und Wasserfach, 70 (1927), S. 652. M. Nisisita, Centralbl. 1929, II, S. 2695.

[184]) F. Schankies, Dissertation, Pharmak. Inst., Königsberg 1918. — K. Feyerabend, Klinische Wochenschrift 7 (1928), S. 1351. — K. Y. Dschang, Dissertation, Würzburg 1928.

[185]) B. Foresti, L'Ateneo parmense, Vol. II, fasc. 6 (1931); Revista Sud-Americana 20 (1932), S. 628—629.

[186]) R. Schwab, Ztschr. f. d. ges. exper. Med. 67 (1929), S. 513—28. — Chr. Wiegand, Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 163 (1931), S. 150—155. — F. Holtz, Münch. med. Wochenschr. 79 (1932), S. 1189—93. — C. L. Williams, Chemical Markets 32 (1933), 1, S. 45—47.

[187]) E. Hug, C. R. Biol. 111 (1932), S. 519—20.

[188]) C. Mladoveanu u. P. Gheorghiu, Compt. rend. Soc. Biol. 102 (1929), S. 164—166.

ders gefährdet*). Verschiedene Unglücksfälle sind allein auf diesen Umstand zurückzuführen. (Die Anwesenheit von HCN verhindert die Verbrennung des Alkohols im Organismus[189]).

Abschließend ist zu sagen, daß die Zahl der im Laufe der Jahre gelegentlich vorgekommenen Begasungsunfälle in keinem Verhältnis zur Giftigkeit der Blausäure steht und nach der Art ihres Zustandekommens kein Argument gegen die Heranziehung der Blausäure zur Schädlingsbekämpfung darstellt. Das Ziel eines 100%igen Erfolges setzt die Verwendung eines wirksamen und daher gefährlichen Mittels voraus. Es ist Sache der Technik, die Fortführung der bisherigen Entwicklung der Begasungsverfahren so zu gestalten, daß sie ohne Einengung ihres Anwendungsbereiches ein Höchstmaß an Zuverlässigkeit und Sicherheit erreichen.

---

*) Andererseits bietet das Rauchen einen besonderen Schutz; bei Anwesenheit von Blausäurespuren in der Luft verändert sich der Rauchgeschmack ganz empfindlich (vgl. Gattermann, Liebigs Annalen 357 (1907), S. 319; L. Vanino, Handb. d. präp. Chemie, II (1923), S. 252).

189) W. Fleischmann u. E. Trevani, Biochem. Zeitschr. 232 (1931), S. 123—127.